



ТАРТУСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
TARTU STATE UNIVERSITY

# РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

## ORGANIC REACTIVITY

ТОМ III VOL.

ВЫП. 3(9) ISSUE

Декабрь 1966 December

ТАРТУ ★ TARTU

ТАРТУСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
TARTU STATE UNIVERSITY

# РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

ORGANIC REACTIVITY

ТОМ III VOL.

ВЫП. 3 (9) ISSUE

Декабрь 1966 December

ТАРТУ ★ TARTU

# СОДЕРЖАНИЕ

стр.

## I. Эффекты строения

В.В. Громо в, Р.К. Гавурина, Взаимодействие N, N' -диалкил- замещенных 4,4' -диаминодифенил- метана с эпихлоргидрином.....	10
Р.В. Визгер т, В.Ф. Яворов с- кая, И.Е. Качанко, Кинетика гидролиза двуядерных ароматических сульфохлоридов.....	16
У.Э. Кирсо, М.Я. Губергри ц, К.А. Куй в, Зависимость ско- ростей окисления замещенных фе- нолов от констант заместителей...	33
А.В. Финкельштейн, А.И. Яро- шенко, Спектры поглощения и реакционная способность не- которых ароматических соединений. V. Гидрирование замещенных производных диметиламиноазобен- зола на родиевом контакте.....	47
А.В. Финкельштейн, А.И. Яро- шенко, Спектры поглощения и реакционная способность неко- торых ароматических соединений. VI. Влияние температуры на пара- метры уравнения регрессии $\lg K$ по $\Delta \nu_{1,2}$ для каталитического гидрирования п-диметиламино- азобензолов.....	54

А.В. Финкельштейн, В.В. Иванов, С.В. Лукьянчук, Спектры поглощения и реакционная способность некоторых ароматичес- ких соединений. VII. Сольвато- хромия замещенных производных бензальдегида.....	63
А.В. Финкельштейн, А.И. Яро- шенко, Э.М. Кузьмина, Спектры поглощения и реакционная способность некоторых ароматичес- ких соединений. VIII. Потенциалы полуовдн замещенных нитробензолов....	69
Л.М. Литвиненко, В.А. Дада- ли, А.М. Воловик, Е.Т. Ти- тов, Константы ионизации за- мещенных бензиламинов.....	75
Г.Г. Дворянцева, Ю.Н. Шейн- кер, С.П. Губин, Корре- ляционный анализ химических сдви- гов протонов циклопентадиенильных колец в спектрах ПМР монозамещен- ных ферроценов.....	86
А.И. Шатенштейн, И.О. Шапиро, И.А. Романский, Г.Г. Иса- ева, Е.А. Яковлева, Диф- ференцирование силы карбокислот при действии диметилсульфоксида.....	98
А.С. Эстрин, Е.Г. Сочилин, и И.М. Долгопольский, Влияние заместителей на тепловой эффект реакции хлорсодержащих сим- метричных триазинов с диэтиламино...	111

Л.А. М а й, И.Я. Ш т р а у с, Диполь-  
ные моменты алкоксидов алюминия и  
бора..... 123

С.С. Г и т и с, А.В. И в а н о в,  
А.Я. К а м и н с к и й, Э.А. К о -  
з и н а, Кинетика омыления пара-  
-замещенных ариловых эфиров 2,4 -  
- динитрофенола..... 142

Н.В. Я б л о к о в а, В.А. Я б л о к о в,  
А.П. Т а р а б а р и н а, М.А. Д и -  
к и й, Кинетика перегруппировки  
кумилпербензоатов с заместителями  
в кумильной группе..... 154

Г.С. И д л и с, О.Ф. Г и н з б у р г,  
Изучение кинетики процесса образова-  
ния аминотрифенилкарбинолов..... 162

### Ш. Эффекты среды

И.Е. К а ч а н к о, Р.В. В и з г е р т,  
Влияние полярности среды на скорость  
гидролиза двуйдерных ароматических  
сульфохлоридов..... 170

Н.В. Ф о к, Д.Н. К у р с а н о в, В.Н. С е т -  
к и н а, Е.В. Б ы к о в а, Р.В. К у -  
д р я в ц е в, Изотопный обмен водо-  
рода в эфирах трифторуксусной кислоты.  
Кинетическое изучение механизма реакции. 178

Е.В. Б ы к о в а, В.Н. С е т к и н а, и  
чл.-корр. АН СССР Д.Н. К у р с а н о в,  
Изотопный обмен водорода 2-метилпентил-  
трифторацетата-2 с кислотами. Влияние  
кислотности среды и присутствия брома.. 192

# C O N T E N T S

pp.  
(Summaries)

## I. Structural Effects

<p>V.V. G r o m o v, R.K. G a v u r i n a, The Investigation of Reaction N,N' - Dialkyl Substituted of 4,4' - Diaminodiphenylmethane with Epichlorhydrin.....</p>	<p>15</p>
<p>I.E. K a c h a n k o, R.W. W i s g h a r t, W.F. J a w o r o w s k a j a, Kinetics of Hydrolysis Dinuclear Aromatic Sulfochlorides.....</p>	<p>31</p>
<p>U. K i r s o, M. G u b e r g r i t s, K. K u i v, Dependence of Oxidation Rates of Substituted Phenols on the Constants of Substituents.....</p>	<p>45</p>
<p>A.V. F i n k e l s t e i n, A.I. Y a r o - s h e n k o Absorption Spectra and Reactivity of Some Aromatic Comp- ounds. V. Hydrogenation of Some Derivatives of Dimethyl-p-amino- azobenzene on Rhodium Catalyst.....</p>	<p>53</p>
<p>A.V. F i n k e l s t e i n, A.I. Y a r o - s h e n k o, Absorption Spectra and Reactivity of Some Aromatic Compounds. VI. The Effect of the Temperature on the Dependence of lg K upon <math>\Delta V_{1,2}</math> for the Catalytic Hydrogenation of Some p-Dimethyl-</p>	<p>62</p>

A.V. P i n k e l s t e i n, V.I. I v a - n o v, S.V. L u k y a n t s h u k, Absorption Spectra and Reactivity of Some Aromatic Compounds. VII. Solvatochromic Effects of Substi- tuted Benzaldehydes.....	68
A.V. P i n k e l s t e i n, A.I. Y a r o - s h e n k o, Z.M. K u z m i n a, Absorption Spectra and Reactivity of Some Aromatic Compounds. VIII. Halfwave Potentials for Substitu- ted Nitrobenzenes.....	74
L.M. L i t v i n e n k o, V.A. D a d a l i, A.M. V o l o v i k, E.B. T i t o v, The Ionization Constants of Subs- tituted Benzyl Amines.....	84
G.G. D v o r j a n t s e v a, J.N. S h e i n - k e r, S.P. G u b i n, The Corre- lation Analysis of the Chemical Shifts for Protons of the Cyclo- pentadienyle in the PMR Spectrums of Monosubstituted Perrocenes.....	97
A.I. S h a t e n s t e i n, I.O. S h a - p i r o, I.A. R o m a n o v s k y, G.G. I s s a y e v a, E.A. Y a - k o v l e v a, Differentiating Effect of Dimethylsulfoxide on the Acidity of Hydrocarbons.....	109
A.S. E s t r i n, E.G. S o t s c h i l i n, I.M. D o l g o p o l s k i i, The Influence of Substituents on	



the Heat of the Reaction between Chlorine Containing Triazines with Diethyl Amine.....	122
L. M a y , I. S t r a u s s, The Dipole Moments of Aluminium and Boron Alkoxides.....	141
S.S. G i t i s, A.V. I v a n o v, A.J. K a - m i n s k i, Z.A. K o z i n a, The Kinetics of the Alkaline Hydro- lysis of para-Substituted Aryl Es- ters of 2,4 - Dinitrophenol.....	153
N.V. Y a b l o k o v a, V.A. Y a b l o k o v, A.P. T a r a p a r i n a, M.A. D i - k i, The Kinetics of the Rearrange- ment of the Substituted Cumylper- benzoates.....	161
G.S. I d l i s, G.F. G i n s b u r g, The Study of Kinetics of the Amino- triphenylcarbinols.....	169

## II. Solvent Effects

I.B. K a c h a n k o, R.W. W i s g h e r t, The Effect of Polarity of Media, upon the Hydrolysis Rate of the Dinuclear Aromatic Sulfo Chlorides...	177
N.V. F o k, D.N. K u r s a n o v, N.V. S e t - k i n a, E.V. B i k o v a, R.V. K o u d - r i a v t s e v, Hydrogen Exchange in Trifluoroacetic Esters. Kinetic Study of Reaction Mechanism.....	190



E.W. B i k o v a, W.N. S e t k i n a,  
D.N. K u r s a n o v, I s o t o -  
pic Hydrogen Exchange of 2-methyl-  
pentyltrifluoracetate with Acids.  
Bromine and Acidity Influence.....

205

# ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ $N,N'$ -ДИАЛКИЛЗАМЕЩЕННЫХ 4,4'-ДИАМИНОДИФЕНИЛМЕТАНА С ЭПИХЛОРГИДРИНОМ.

В.В.Громов, Р.К.Гавурина.

Ленинградский технологический институт имени  
Ленсовета, Ленинград, Л-13, Загородный пр.49.

Поступила 18 февраля 1966 г.

Ранее нами были описаны /1/ азотсодержащие эпоксидные смолы, получаемые при взаимодействии  $N,N'$ -диметил-/ $N,N'$ -ДМ/,  $N,N'$ -диэтил-/ $N,N'$ -ДЭ/,  $N,N'$ -диизопропил-/ $N,N'$ -ДИзопр/ 4,4'-диаминодифенилметана и эпихлоргидрина. Синтез смол осуществляется в две стадии: на первой стадии идет образование соответствующих хлоргидринов, а на второй при добавлении щелочи-дегидрохлорирование с образованием эпоксидных смол.

Представляло интерес провести кинетическое изучение взаимодействия различных  $N,N'$ -диалкилзамещенных 4,4'-диаминодифенилметана с эпихлоргидрином с целью выяснения влияния различных алкильных заместителей на скорость упомянутой реакции /первой стадии/. В качестве объектов исследования были выбраны  $N,N'$ -ДМ,  $N,N'$ -ДЭ,  $N,N'$ -ДПр,  $N,N'$ -ДИзопр и  $N,N'$ -ДБут, а в качестве среды для проведения реакции - изоамиловый спирт, в котором, как было установлено /1/, наблюдается наибольшая скорость реакции.

Для выяснения влияния различных факторов на реакционную способность аминов в качестве критериев реакционной способности выбраны константы скорости.

Кинетика реакции изучалась химическим методом путем анализа непрореагировавших эпоксигрупп при стехиометрическом соотношении эпихлоргидрина и диамина и концентрации около 0,5 моль/л при температурах 75, 85 и 95°C.

Константы скорости реакции, рассчитанные по уравнению для реакций второго порядка, приведены в табл.1.

Константы скорости реакции *N,N'*-диалкилзамещенных 4,4'-диаминодифенилметана с эпихлоргидрином.  
/изоамиловый спирт,  $C=0,5$  моль/л/

Наименование амина	K · 10 <sup>2</sup> л/моль · мин		
	75°	85°	95°
N, N' -ДМ	3,92	5,70	8,08
N, N' -ДЭ	2,56	3,40	5,17
N, N' -ДПр	2,33	3,35	5,16
N, N' -Диэопр	-	0,82	1,21
N, N' -ДБут	-	3,20	3,98

$$N,N'\text{-ДМ} \gg N,N'\text{-ДЭ} = N,N'\text{-ДПр} > N,N'\text{-ДБут} \gg N,N'\text{-ДИзопр}$$
$$R_2\dot{N}:H + \underset{\text{:O:}}{\text{CH}_2-\text{CH}-R'} + HO-R'' \rightarrow R_2\dot{N}:H + \underset{\begin{array}{c} \text{:O:} \\ | \\ H-O-R'' \end{array}}{\text{CH}_2-\text{CH}-R'} \rightarrow R_2\overset{\delta+}{N}:H \cdots \overset{\delta-}{O}(\text{CH}_2-\text{CH}-R') \cdots H-O-R''$$
  

$$\rightarrow R_2\overset{+}{N}:H \cdots \underset{\begin{array}{c} \text{:O:} \\ | \\ H---O-R'' \end{array}}{\text{CH}_2-\text{CH}-R'} \rightarrow R_2\overset{+}{N}-H \cdots \underset{\begin{array}{c} \text{:O:} \\ | \\ OH \end{array}}{\text{CH}_2-\text{CH}-R'} \rightarrow R_2-N \cdots \underset{\begin{array}{c} \text{:O:} \\ | \\ OH \end{array}}{\text{CH}_2-\text{CH}-R'} + HOR''$$

Ароматические амины, в которых N-группа связана с бензольным ядром, являются более слабыми основаниями, чем аммиак — для анилина  $pK_a = 4,58$ .

Введение алкильных заместителей, проявляющих положительный индукционный эффект, в аминогруппу анилина понижает его кислотность, обуславливающую легкость отрыва протона от аминогруппы  $\text{N}$ -алкиланилина. С увеличением длины

алкильного заместителя от  $\text{CH}_3$  до  $n\text{-C}_4\text{H}_9$  возрастает  $+I$  эффект и одновременно понижается кислотность амина, т.е. увеличивается  $\text{pK}_a$  /5,6/. Именно понижением кислотности становится возможным объяснить падение реакционной способности  $N,N'$ -диалкилазамещенных 4,4'-диаминодифенилметана в указанном выше ряду при реакции их с эпихлоргидрином в условиях катализа реакции спиртами.

Для оценки одновременного влияния индукционного и пространственного эффектов алкильных заместителей на скорость реакции нами было использовано уравнение /2/

$$\lg K/K_0 = \rho^* \sigma^* + \delta E_s,$$

применимое к ряду реакций, для которого как индукционное, так и пространственное влияния меняются одновременно со строением. Уравнение было обчислено по методу наименьших квадратов.

Установлено, что с достаточной точностью наблюдается линейная зависимость в координатах  $\frac{-\lg K/K_0}{\sigma^*} = \rho^* + \delta \left( \frac{E_s}{\sigma^*} \right)$  /рис.1/ и это позволяет предполагать, что в нашем случае при реакции  $N,N'$ -диалкилазамещенных 4,4'-диаминодифенилметана с эпихлоргидрином индукционный и пространственный эффекты заместителей при атоме азота амина влияют на скорость реакции симбатно.

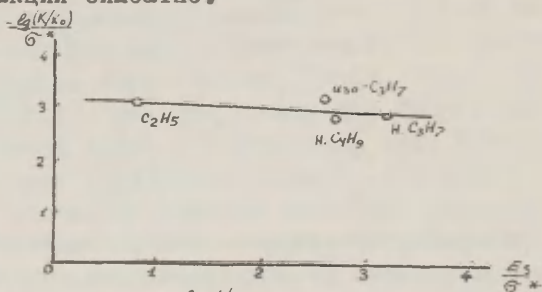


Рис.1. Зависимость  $\frac{-\lg K/K_0}{\sigma^*} - \frac{E_s}{\sigma^*}$  для реакции  $N,N'$ -диалкилазамещенных 4,4'-диаминодифенилметана с эпихлоргидрином /температура реакции  $85^\circ$ ,  $C=0,5$  моль/л,  $\rho^*=3,30$ ,  $\delta=0,40$ /.

### Экспериментальная часть.

$N,N$ -ДМ,  $N,N$ -ДЭ,  $N,N$ -ДПр,  $N,N'$ -Дизопр и  $N,N'$ -ДБут получали по методике Лосева и Федотовой конденсацией  $N$ -алкил-анилинов с формальдегидом в кислой среде /7/. Перед употреблением амины дважды перегоняли в вакууме.

Эпихлоргидрин был высушен над  $\text{CaCl}_2$  и перегнан над  $\text{CaH}_2$ . Изоамиловый спирт был высушен над  $\text{CaCl}_2$  и перегнан на ректификационной колонке над  $\text{Na}$ . Все указанные амины, эпихлоргидрин и изоамиловый спирт имели константы, совпадающие с литературными.

Кинетика реакции изучалась по изменению содержания эпоксидных групп. Содержание эпоксидных групп определяли по видоизмененной методике Шехтера с сотрудниками /8/.

Реакцию проводили в запаянных стеклянных ампулах. Ампулы загружали в ультратермостат, обеспечивающий поддержание температуры с точностью  $\pm 0,1^\circ$ , через определенное время вынимали, вскрывали и отбирали пробу на анализ непрореагировавших эпоксидных групп.

### Выводы.

1. Вычислены константы скорости реакции различных  $N,N'$ -ди-алкилзамещенных 4,4'-диаминодифенилметана с эпихлоргидрином в изоамиловом спирте при 75, 85 и 95°C.

2. Установлено, что с достаточной точностью соблюдается линейная зависимость в координатах  $\frac{\lg k/k_0}{\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}} = \rho^* + \delta \left( \frac{E_s}{RT} \right)$ , что позволяет предполагать симбатное влияние индукционного и пространственного эффектов алкильных заместителей на скорость реакции.

# Л И Т Е Р А Т У Р А:

1. В.В.Громов, Р.К.Гавурина, Изв.ВУЗ СССР, Химия и хим.технология, 8, 834, 1965г.
2. Р.У.Тафт, мл., глава XII в книге "Пространственные эффекты в органической химии", ИЛ, М., 1960г., стр.651.
3. М.М.Смирнова, Н.Н.Лебедев, Труды МХТИ им.Менделеева, вып.42, стр.84, 1963г.
4. J.T.Smith, Polymer, 2, 95, 1961.
5. E.Braude, Determination of organic structures by physical methods, Interscience, N-Y-L, p. 573, 1955.
6. А.Альберт, Е.Сергент, Константы ионизации кислот и оснований, перевод с англ.под ред. проф.Б.А.Порай-Кошица, стр.139, издат."Химия", М-Л, 1964г.
7. О.Я.Федотова, М.А.Аскаров, И.П.Лосев, Ж.общей химии, 27, 775, 1957.
8. L.Shechter, J.Wynstra, R.Kurkjy, Industr. and Engng. Chem. 48, 96, 1956.

# THE INVESTIGATION OF REACTION $N,N'$ -DIALKYL SUBSTITUTED OF 4,4'-DIAMINODIPHENYLMETHANE WITH EPICHLORHYDRIN.

V.V.Gromov, R.K.Gavurina

Leningrad Lensoviet Technological Institute

Received February 18, 1966.

## SUMMARY

The rates of reaction  $N,N'$ -dimethyl-,  $N,N'$ -diethyl-,  $N,N'$ -dipropyl-,  $N,N'$ -diisopropyl-,  $N,N'$ -dibutyl-, 4,4'-diaminodiphenylmethane with epichlorhydrin were measured in isoamyl alcohol at 75, 85 and 95° by chemical method (8). The second order of rate constants (in  $l.mole^{-1}.min^{-1}$ ) are listed in Table 1.

The rate of reaction is determined by easiness of withdrawing of proton from NH-groups of amines in presence of compounds, containing of the hydroxyl groups (3,4).

According to the mechanism of reaction of secondary amines with epoxy compounds the reactivity of amines is caused by the decrease of acidity of amines in the next row:

$N,N'$ -dimethyl-  $\rightarrow$   $N,N'$ -diethyl-  $\rightarrow$   $N,N'$ -dipropyl-  $\rightarrow$   $N,N'$ -dibutyl-  $\rightarrow$   $N,N'$ -diisopropyl.

The values  $\frac{-\lg(K/K_0)}{\sigma^*}$  are correlated with values  $\frac{E_s}{\sigma^*}$  (Fig.1) and this permit to assume of symbat influence of resonance and steric effects of alkyl substituents on the rates of reaction.



Кинетика гидролиза двудерных ароматических  
сульfoxлоридов.

Р.В. Визгерт, И.Е. Качанко, В.Ф. Яворовская  
Львовский политехнический институт, каф. общей  
и неорганической химии. Львов, СССР

Поступило 9 июня 1966 г.

В продолжение исследований по изучению реакционной способности ароматических сульфохлоридов I-3 в настоящей работе была изучена кинетика гидролиза двудерных моно- и дисульфохлоридов. Введение второго бензольного кольца позволяет, с одной стороны, проследить электронное влияние кольца через гетероатом на второе кольцо и реакционный центр, каким является сульфонильная группа, с другой - дает возможность установить взаимосвязь между реакционной способностью двудерных дисульфохлоридов и прочностью или устойчивостью полимеров, полученных на их основе, а также высказать предположение о роли процесса гидролиза в межфазной поликонденсации.

Экспериментальная часть.

В качестве объектов исследования были применены моносудьfoxлориды общей формулы  $X C_6 H_4 SO_2 Cl$  при  $X = C_6 H_5, C_6 H_5 CH_2, C_6 H_5 O, C_6 H_5 CO$  и дисульфохлориды  $4,4' - ClO_2 SAr - X - ArSO_2 Cl$  при  $X = O, CH_2, CH_2 - CH_2, CO, SO_2$ .

Моносудьfoxлориды дифенила, дифенилметана, дифенил-оксида, бензофенона, а также дисульфохлориды дифенилэтана, дифенила и бензофенона были получены из натриевых солей моно- и дисульфокислот взаимодействием последних с  $PCl_5$

в присутствии  $POCl_3$ . Дисульфохлориды дифенилоксида, дифенилметана, дифенилсульфона были получены из соответствующих углеводородов в результате взаимодействия их с хлорсульфоновой кислотой.

Сульфохлориды были очищены перекристаллизацией из растворителей, указанных в таблице I, и идентифицированы по температурам плавления, анализу на серу и по расходу щелочи на полный гидролиз навески сульфохлорида.

Ввиду того, что сульфохлориды № 4 и № 7 не описаны в литературе, мы приводим синтез бензофенонмоносульфохлорида.

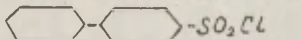
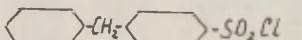
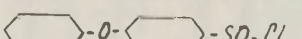
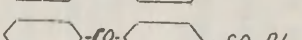
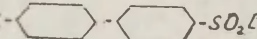
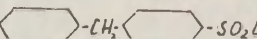
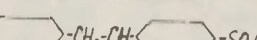
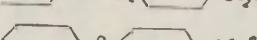
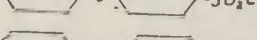
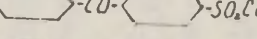
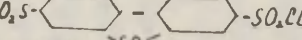
К раствору 2 г натриевой соли дифенилметан моносульфокислоты в 150 мл воды добавляли 2 г перманганата калия. Реакционную смесь нагревали и кипятили до обесцвечивания. Осадок двуокиси марганца отфильтровывали, фильтрат упаривали досуха и выделяли натриевую соль бензофенонмоносульфокислоты. Сухую соль затирали с 4 г  $POCl_3$ , добавляли 8 мл  $POCl_3$  и смесь нагревали около часа при  $120^\circ C$ . После охлаждения массу обрабатывали бензолом, бензольный раствор промывали водой до нейтральной реакции и сушили  $CaCl_2$ . Избыток бензола отгоняли и выделяли сульфохлорид, который перекристаллизовывали из смеси петroleйного и этилового эфира 1 : 1. Анализ на хлор и температура плавления приведены в табл. I.

Контроль за ходом реакции осуществлялся титриметрическим и кондуктометрическим методами.

Гидролиз сульфохлоридов производился в 70% / по

Таблица I.

Характеристика замещенных двудерных моно- и дисульфохлоридов.

№ пп !	Ф о р м у л а	! Растворитель для ! очистки	! Температура ! пл. °С опред	! Температура ! пл. °С лит.	Анализ % СС ! ! найдено ! ! вычисл !	Лит.
I.	 $-SO_2Cl$	укусная кислота	113°-114°	114°-115°	13,99 14,04	14,02 4
2.	 $-SO_2Cl$	вакуум-разгонка	36-37°	нет	13,80 13,76	13,92 5
3.	 $-SO_2Cl$	вакуум-разгонка	44-45°	45-46°	13,21 13,30	13,19 6
4.	 $-SO_2Cl$	петр.эфир, эфир	85°	нет	12,34 12,57	12,69 в лит. не опис.
5.	$ClO_2S-$  $-SO_2Cl$	уксусная кислота	203°	203°	20,07 19,96	20,10 7
6.	$ClO_2S-$  $-SO_2Cl$	дихлорэтан	119-120°	122-124°	19,26 19,15	19,36 8
7.	$ClO_2S-$  $-SO_2Cl$	четыреххлор углерод	99-100°	нет	18,70 18,80	18,69 в лит. не опис.
8.	$ClO_2S-$  $-SO_2Cl$	Хлороформ	125-126°	126,5°	19,38 19,50	19,31 9
9.	$ClO_2S-$  $-SO_2Cl$	хлороформ	137-138°	135-136°	18,60 18,89	18,70 10
10.	$ClO_2S-$  $-SO_2Cl$	хлороформ	238°	236°	17,60 17,49	17,58 11
II.	 $-SO_2Cl$	н-гексан	62°	61-61,5°	25,78 25,72	25,81 12

объёму / диоксано-водном растворе /д-в/ при температурах 30,40 и 50°. Диоксан очищался по методу<sup>13</sup>. Скорость гидролиза определялась титрованием щёлочью после выливания пробы в ледяной д-в раствор образующихся кислот в присутствии индикатора метилового красного. Концентрация сульфохлоридов составляла 0,006-0,0125 моля/л.

В качестве примера приводится гидролиз дифенилсульфохлорида в 70% д-в растворе при 30° + 0,1°, проведенный методом отбора проб /табл. 2А/ и гидролиз 4,4-дифенилметан дисульфохлорида /табл. 2Б/.

Таблица 2.

№ п/п	А				Б			
	t в мин.	мл КОН N <sub>КОН</sub> = 0,018	β-x	K <sub>1</sub> · 10 <sup>3</sup> мг/л	t в мин	мл КОН N <sub>КОН</sub> = 0,018	β-x	K <sub>1</sub> · 10 <sup>3</sup> мг/л
	0	-	6,70	-	0	13,60	-	-
I.	23	0,65	6,05	4,44	30	2,30	11,30	6,20
2.	58	1,50	5,20	4,37	55	3,90	9,70	6,14
3.	103	2,45	4,25	4,42	85	5,55	8,05	6,17
4.	148	3,15	3,55	4,29	120	7,10	6,50	6,15
5.	200	3,95	2,75	4,45	160	8,50	5,10	6,13
6.	250	4,40	2,30	4,30	206	9,75	3,85	6,12
7.	300	4,90	1,80	4,38	275	11,10	2,50	6,10
8.	360	5,30	1,40	4,35				
			К <sub>ср.</sub> = 4,37				К <sub>ср.</sub> = 6,12	

Скорость гидролиза труднорастворимых сульфохлоридов

проверялась дополнительно по электропроводности растворов. Навеска сульфохлорида энергично встряхивалась ~ I мин. с д-в раствором, раствор быстро фильтровался в мерную колбу. Первое определение электропроводности принималось за  $t_0$  и  $\alpha_0$ . Первоначальная электропроводность определялась по разности  $\alpha_\infty - \alpha_0$ . Кинетика гидролиза отвечает первому порядку. Константы скорости определялись как среднее из 6-8 определений.

В предыдущем сообщении<sup>I4</sup> было показано, что при низких концентрациях сульфохлоридов существует линейная зависимость между проводимостью и концентрацией, поэтому константы скорости гидролиза были рассчитаны по уравнению

$$K = \frac{2,303}{t} \lg \frac{\alpha_\infty - \alpha_0}{\alpha_\infty - \alpha_t}$$

Подробно методика определения описана в предыдущих сообщениях. Результаты опытов представлены в сводной табл.3. Размерность констант мин.<sup>I-</sup>

Таблица 3.

Константы скорости гидролиза двудерных ароматических сульфохлоридов.

№! Ф о р м у л а	$K_{30} \cdot 10^3$	$K_{40} \cdot 10^3$	$K_{50} \cdot 10^3$	$\lg A$	E	$-\Delta S$	
I	2	3	4	5	6	7	8
1. $C_6H_5SO_2Cl$ *)	5,20	10,48	20,60	7,40	13,40	-26,80	
2. $4-ArArSO_2Cl$	4,37	9,38	16,56	6,74	12,60	-29,70	
3. $4-CH_3-ArSO_2Cl$ *)	3,54	7,08	14,70	7,50	13,80	-26,20	
4. $4-Ar-CH_2-ArSO_2Cl$	3,27	5,95	11,27	6,61	12,60	-30,30	
5. $4-CH_3O-ArSO_2Cl$ *)	3,00	6,50	13,55	7,98	14,50	-24,10	
6. $4-Ar-O-ArSO_2Cl$	3,14	6,39	14,85	8,41	14,50	-23,90	
7. $4-Ar-C-ArSO_2Cl$	20,30						
8. $4,4'(ClO_2S-Ar-CH_2-ArSO_2Cl)$	6,12	9,38	23,61	7,81	13,30	-24,80	

I	2	3	4	5	6	7	8
9,44'(ClO <sub>2</sub> S-Ar-Ar-SO <sub>2</sub> Cl)		6,9I	14,9I	26,37	7,27	13,10	-27,30
10,44'(ClO <sub>2</sub> S-Ar-C-ArSO <sub>2</sub> Cl)		10,79	22,64	40,64	7,56	13,20	-25,90
II. 4,4'(ClO <sub>2</sub> S-Ar-O-ArSO <sub>2</sub> Cl)		5,76	-	18,50	5,95	11,40	-33,30
		4,90		17,50	6,62	12,40	-30,30
12,44'(ClO <sub>2</sub> S-Ar-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -ArSO <sub>2</sub> Cl)		-	8,43	17,16	7,89	14,30	-24,50

х/ Данные взяты из работы<sup>15</sup>.

Зависимость констант скоростей от температуры подчиняется уравнению Аррениуса /рис. I/. Параметр Е и  $\log A$  были рассчитаны графически по методу наименьших квадратов.

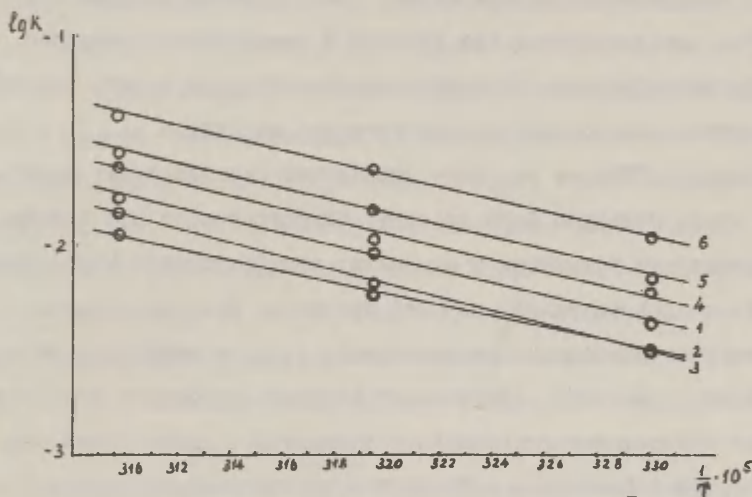


Рис. I. Зависимость  $\lg k$  от  $\frac{1}{T}$   
 ArArSO<sub>2</sub>Cl (1), ArCH<sub>2</sub>-ArSO<sub>2</sub>Cl (2), ArOArSO<sub>2</sub>Cl (3),  
 ClO<sub>2</sub>SArCH<sub>2</sub>ArSO<sub>2</sub>Cl (4), ClO<sub>2</sub>SArArSO<sub>2</sub>Cl (5), ClO<sub>2</sub>SAr-CO-ArSO<sub>2</sub>Cl (6).

#### Обсуждение результатов.

Ранее было доказано, что гидролиз одноядерных ароматических сульфохлоридов в 70% д-в растворе осуществляется



по бимолекулярному механизму  $S_N2$ , сопровождаемому нуклеофильной атакой молекулы воды на серу сульфогруппы.

Исследование влияния полярности среды, проведенное нами на бензофенонсульfoxлориде, показывает, что при переходе от 70% к 40% и 20% д-в растворах константа скорости гидролиза увеличивается, что позволяет отнести изучаемую реакцию к типу диполь-дипольного взаимодействия. Определение порядка реакции по воде даёт величину, близкую 2. Следовательно, в данной реакции в лимитирующей стадии свободные ионы участия не принимают, и образование конечного продукта осуществляется при участии в реакционном комплексе двух молекул воды. Последнее позволяет предположить наличие донорно-акцепторного бимолекулярного механизма  $S_N2$ , при котором в 70% д-в растворе лимитирующей стадией будет являться атака молекулы воды на серу сульфогруппы, и все влияния структурных изменений в молекулах сульфохлоридов можно связать с первоначальной стадией процесса. Поэтому введение электроотрицательных заместителей, увеличивающих положительный заряд на сере, увеличивает скорость реакции и способствует образованию реакционного комплекса с водой. Электронодонорные заместители действуют в противоположном направлении. Изучаемые нами двудерные ароматические сульфохлориды можно рассматривать как замещенный бензосульфохлорид, содержащий сложный заместитель.

Из данных табл.3 следует, что заместители X в п-положении молекулы  $XArSO_2Cl$  по их влиянию на скорость гидролиза можно расположить в следующий ряд:



$ArCO > Ar > ArCH_2 > ArO$  , аналогичный тому, который мы имели ранее для замещенного бензолсульфохлорида  $xArSO_2Cl$  при  $x = H, n-C_2H_5, n-C_3H_7, n-C_4H_9$ ,  $H > n-C_2H_5 > n-C_3H_7 > n-C_4H_9$ . Константа скорости гидролиза 4-дифенилсульфохлорида по сравнению с бензолсульфохлоридом вместо ожидаемого увеличения оказалась меньше. Фенильная группа как пара-заместитель в бензольном ядре должна была бы проявлять свое электроотрицательное действие и таким образом несколько увеличивать константу скорости гидролиза, что не наблюдается на опыте. Повидимому переход от бензола к дифенилу изменяет пространственное положение бензольного кольца, сопряженного с сульфонильной группой таким образом, что сопряжение кольца с группой  $-SO_2-$  несколько увеличивается. К тому же выводу можно прийти при сопоставлении влияния таких заместителей, как  $n-C_2H_5-$  и  $C_6H_5CH_2-$ . Каазалось бы, константа скорости гидролиза во втором случае должна быть больше, чем в первом, исходя из индукционных эффектов общих заместителей, однако наблюдаются противоположные значения, которые могут быть отнесены только за счет увеличения сопряжения бензольного кольца с группой  $-SO_2-$ , а вследствие этого затруднения нуклеофильной атаки воды на серу сульфогруппы.

Метоксильная и феноксидные группы по своему влиянию похожи на галогены, т.е. проявляют  $-I$  и  $+M$  эффект. Исходя из того, что константы скорости гидролиза  $P$  - метоксибензолсульфохлорида и сульфохлорида дифенилоксида меньше бензолсульфохлорида, следует, что в 70% д-в растворе оба эти заместителя проявляют  $+M$  эффект и обладают

электронодонорными свойствами, причем, для второго сульфохлорида он несколько меньше, чем для первого. Количественную оценку полярного влияния заместителей на скорость гидролиза ароматических сульфохлоридов можно дать при помощи уравнения Тафта или Гаммета. При корреляции констант скоростей гидролиза по  $\sigma^\circ$  Тафта выпадают точки для п-Cl и п-CH<sub>3</sub>O, рис. 2, значительно лучшие результаты получены по уравнению Гаммета. Постоянные реакции  $\rho^\circ = +0,970$  и  $\rho = +0,946$  близки друг к другу, но средние квадратичные отклонения меньше, а коэффициент корреляции больше во втором случае  $r = 0,999$ .

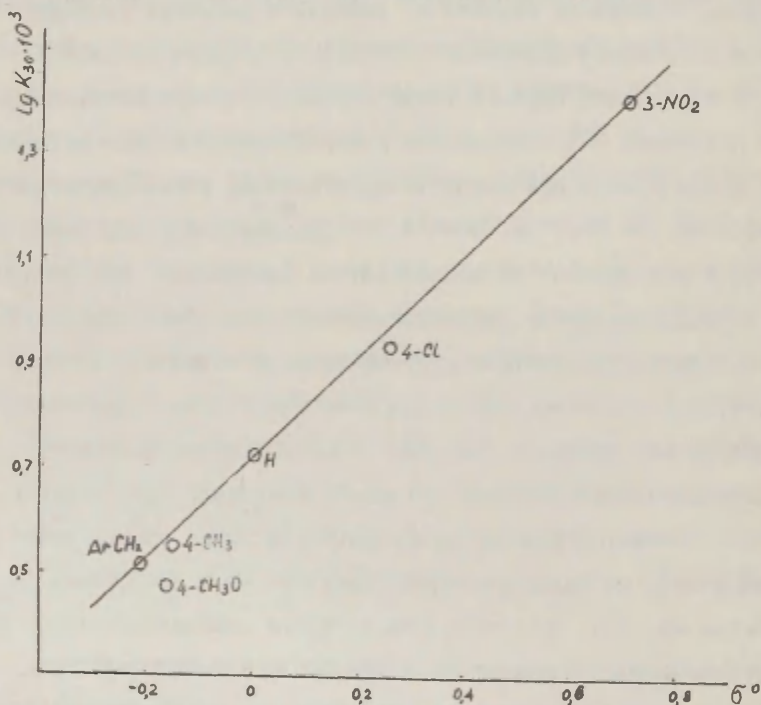


Рис. 2. Зависимость  $\lg k$  от констант  $\sigma^\circ$ .

Выпадение точек для электронодонорных заместителей указывает на наличие прямого полярного сопряжения заместителей + с с реакционным центром. Зависимость  $\lg k$  от  $\sigma_c$  представлена на рис. 3. Постоянная реакции  $\rho_c = +0,481$ .

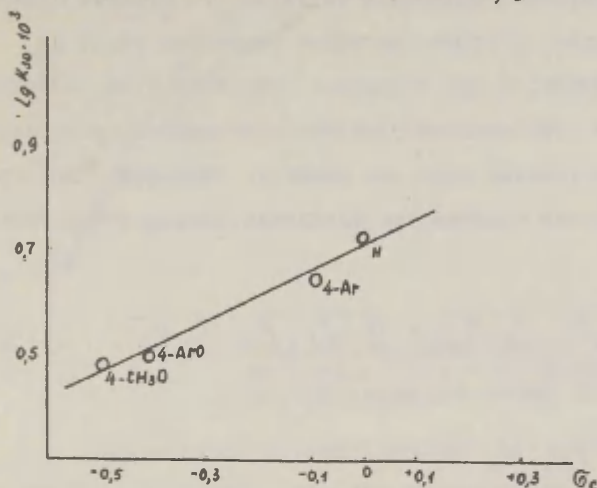


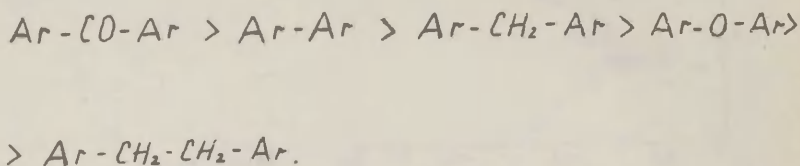
Рис.3. Зависимость  $\lg k$  от констант  $\sigma_c$ .

Значения  $\sigma_c$ , рассчитанные по рис.3 для заместителей, соответственно равны: 4-Ar = -0,09, 4-ArO = -0,410, 4-CH<sub>3</sub>O = -0,495.

Корреляционное уравнение для данной реакционной серии будет иметь вид:  $\lg k = 0,970 \sigma^\circ + 0,481 \sigma_c$ .

Кинетика гидролиза двуядерных дисульфохлоридов 8, 9, 10, 12 /табл.3/ была рассчитана по уравнению первого порядка, константы скорости сохраняют постоянство и не наблюдается наличия двух отдельных констант, что указывает на независимый и одновременный гидролиз двух сульфохлоридных групп. При переходе от моно- к дисульфохлоридам аналогичного

строения наблюдается увеличение констант скоростей гидролиза, например, от дифенилмоно- к дифенилдисульфохлориду, от дифенилметанмоно- к дифенилметандисульфохлориду. Последнее, повидимому, является следствием индуктивного влияния сульфохлоридных групп, которое благодаря симметрии молекулы проявляется одинаково при гидролизе каждой из сульфохлоридных групп. При сопоставлении влияния мостиковых группировок, соединяющих бензольные ядра, на кинетику гидролиза двудерных сульфохлоридов наблюдается следующая последовательность:



У дисульфохлорида дифенилоксида можно рассчитать две константы скорости гидролиза; хотя и довольно близкие. Гидролиз сульфохлоридной группы в этом случае приводит к образованию иона, мезомерный эффект которого передается через атом кислорода и в какой-то мере уменьшает скорость гидролиза второй сульфохлоридной группы. Наконец, у сульфохлоридов № 13 и № 14 наблюдается непрерывное падение констант скоростей гидролиза, поэтому для них приведена графическая зависимость изменения степени гидролиза по времени.

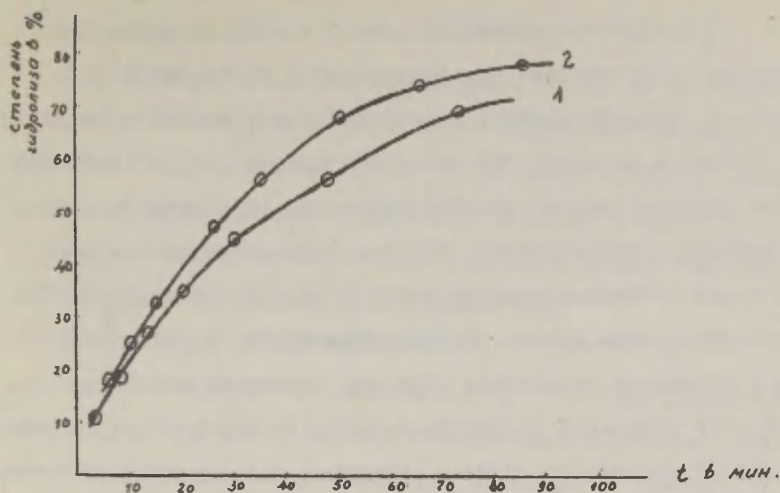


Рис.4. Степень гидролиза бензол-1,3-дисульфохлорида /1/ и 4,4'-дифенил-2,2'-сульфон дисульфохлорида /2/.

Непрерывное падение констант скоростей гидролиза является следствием того, что образующийся анион сульфокислоты замедляет гидролиз второй сульфохлоридной группы, а вследствие нахождения этих сульфохлоридных групп в одном кольце /бензол-1,3-дисульфохлорид/ влияние аниона оказывается значительным. Еще более любопытна кинетика гидролиза 4,4'-дифенил-2,2'-сульфондисульфохлорида, для которого также наблюдается непрерывное падение констант скоростей гидролиза, подобно бензол-1,3-дисульфохлориду /рис.4/. Такое значительное влияние аниона сульфокислоты на сульфохлоридную группу, находящуюся во втором бензольном ядре, является следствием копланарности молекулы за счет сульфонильной группы, расположенной в положении 2;2' и усилению проявления +M эффекта, по сравнению с молекулой дифенила, бензольные ядра которого находятся под углом друг к другу.

Предэкспоненциальный фактор и энергия активации гидролиза одноядерных сульфохлоридов, а также двуядерных моно- и дисульфохлоридов изменяется мало: первый в пределах 6,60–8,40, а энергия активации в пределах: 12,6–14,50, что несомненно указывает на общность механизмов гидролиза исследуемых сульфохлоридов. Высокие отрицательные значения энтропии активации говорят также в пользу механизма  $S_N 2$ . Полученные нами данные по гидролизуемости хлорангидридов дисульфокислот повидимому позволят объяснить некоторые особенности межфазной поликонденсации, ибо все факторы, способствующие увеличению степени гидролиза сульфохлоридных групп /температура, полярность среды, структурные особенности и др/ в ходе межфазной поликонденсации должны приводить к уменьшению молекулярного веса и выхода полимера.

## ВЫВОДЫ.

1. Синтезированы двуядерные моно-  $\alpha$ -  $ArSO_2Cl$  при  $X = C_6H_5, C_6H_5CH_2, C_6H_7O, C_6H_5CO$  и дисульфохлориды 4,4'-  $ClO_2SAr-X-ArSO_2Cl$  при  $X = O, CH_2, CH_2-CH_2, CO, SO_2$  и изучена кинетика гидролиза указанных сульфохлоридов в зависимости от структурных изменений в молекуле сульфохлорида, обусловленных влиянием как второго кольца, так и мостиковой группировки.

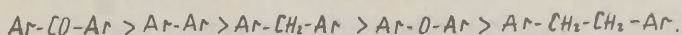
2. Установлено, что заместители  $X$  в  $p$ -положении молекулы  $\alpha$ -  $ArSO_2Cl$  по их влиянию на скорость гидролиза располагаются в ряд:  $ArCO > Ar > ArCH_2 > ArO$ .

Определены значения  $\rho$  и  $\rho_c$  — чувствительности реакции к полярным эффектам указанных заместителей и рассчитаны



новые значения  $\rho$  .

3. Двухядерные дисульфохлориды с теми же мостиковыми группировками гидролизуются быстрее моносulfохлоридов. Для большинства из них имеет место независимый гидролиз сульфохлоридных групп. Последовательность влияния мостиковых группировок, соединяющих бензольные ядра, на кинетику гидролиза двухядерных дисульфохлоридов отвечает ряду:



4. Молекула 4,4' дифенил - 2,2' - сульфондисульфохлорида, в отличие от молекулы дифенилдисульфохлорида, имеет плоское строение, вследствие чего оказывается заметным влияние аниона сульфокислоты на вторую сульфохлоридную группу, и константа скорости непрерывно падает.

5. Сопоставление влияния полярных эффектов заместителей и полярности среды на константы скорости гидролиза двухядерных моно- и дисульфохлоридов с константами скорости гидролиза одноядерных сульфохлоридов, а также наличие одного и того же значения  $\rho$  , равного + 0,946, позволяет установить для тех и других / в 70% д-м растворе / одинаковый донорно-акцепторный  $S_N2$  механизм гидролиза.

#### Л и т е р а т у р а .

1. Р.В. Визгерт, Е.К. Савчук, МХ, 26, 2261 /1956/
2. Р.В. Визгерт, МХ, 32, 628 /1962/
3. Р.В. Визгерт, Е.К. Савчук, Укр.х.ж. 19, 307 /1963/
4. J Pollak, M. Heimberg-Kraus, E. Katschn, O. Lustig, Ber. 55, 358 (1930).
5. E. Widekind, D. Schenk, Ber. 44, 200 (1911).



6. С. М. Бутер, *J. Am. Chem. Soc.*, 53, 1112 (1931).
7. S. Gabriel, *A. Deutsch*, *Ber.* 13, 390 (1880).
8. Н.И. Дыханов, З.Н. Шевченко. Авт.свид. СССР /2445/ /1950/
9. J. Schenk *Nilbur*, пат. США 2766284 (1956) по  
РЖХ 12214 (4) (1958).
10. J. Reckmann, *Ber.* 6, 1112 (1872).
11. S. Gabriel, *A. Deutsch*, *Ber.* 13, 386 (1880).
12. У. Серенсен, Т. Кемпбел "Препаративные методы химии  
полиамидов". Изд. иностр. лит., М., 1963 г.
13. K. Hess, *Frahm*, *Ber.* 71, 2527 (1938).
14. Р. В. Визгерт, И. Е. Качанко, в этом же журнале.
15. Р. В. Визгерт, Е. К. Савчук. Научн. зап. Львовского политех-  
нического ин-та 22, серия химико-технол. № 2, 39 /1956/.

# Kinetics of Hydrolysis Dinuclear Aromatic Sulfo Chlorides.

R.W. Wisghert, W.F. Jaworowskaja, I.E. Kachanko  
Chemistry Department of Polytechnical Institute  
Lvov, Ukrainian SSR.

Received June 9, 1966.

## S u m m a r y

In this work in continuation of investigation in studying of aromatic sulfo chlorides' reactivity the kinetics of hydrolysis of dinuclear mono- and disulfo chlorides was studied.

For this purpose monosulfo chlorides of general formula  $X-C_6H_4-SO_2Cl$  /  $x = C_6H_5, C_6H_5CH_2, C_6H_5O, C_6H_5CO$  / and disulfo chlorides 4,4' -  $ClO_2S-Ar-X-Ar-SO_2Cl$  /  $x = O, CH_2, CH_2-CH_2, CO, SO_2$  / were synthesized.

The hydrolysis rate was studied conductometrically and titrimetrically.

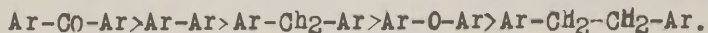
The reaction was carried out in 70% dioxane-water solution at the temperature 30, 40 and 50°.

It was established, that the substituting groups  $X$  in p-position of molecule  $x-Ar-SO_2Cl$  on their effect on the hydrolysis rate are in the order:  $ArCO > Ar > ArCH_2 > ArO$ .

Dinuclear disulfo chlorides with the same bridged groups hydrolyze more rapidly than monosulfo chlorides.

For the most part exist independent hydrolysis of sulfochloride groups.

The effect of bridged groups, connecting the benzene ring, on the kinetics of hydrolysis dinuclear disulfo chlorides permits to put the corresponding groups in the following order:



The comparison of influence of polar effects of substituting groups and polarity of media upon the hydrolysis rate constants of dinuclear mono- and disulfo chlorides with hydrolysis rate constants of one - nuclear sulfo chlorides and also presence of one and the same value of  $\rho$ , equal to 0,946, permits to establish for both /in 70% dioxane-water solution/ the same donor-acceptor mechanism hydrolysis  $\text{S}_{\text{N}}2$ .

# ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТЕЙ ОКИСЛЕНИЯ ЗАМЕЩЕННЫХ ФЕНОЛОВ ОТ КОНСТАНТ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ

У.Э.Кирсо, М.Я.Губергриц, К.А.Куйв

Институт химии Академии наук ЭССР, Таллин

Поступило 9 июня 1966 г.

Вопрос о взаимосвязи реакционной способности и строения алкилзамещенных фенолов в процессе их окисления молекулярным кислородом к настоящему времени освещен в литературе главным образом с качественной стороны<sup>1-3</sup>.

В работах<sup>4-6</sup> количественно охарактеризована связь антиокислительной способности ряда фенолов с их структурой. Так, для 2,6-дитретбутилфенолов установлена линейная зависимость логарифма их окислительной активности от  $\sigma_p$  Хаммета<sup>5,6</sup>. Влияние заместителей на величину  $pK$  для различных фенолов рассматривается в сообщениях<sup>7,8</sup>.

Применимость  $\sigma^\circ$  шкалы для корреляции  $pK_a$  фенолов различного строения проверена в работе<sup>9</sup>. При этом установлена равноценная чувствительность  $\rho$  для мета и пара-заместителей, а также показано существенное влияние заместителя в ортоположении. В работах<sup>10,11</sup> на основе соблюдения принципа аддитивности полярных эффектов предложено модифицировать уравнение Хаммета-Тафта следующим образом:

$$\lg \frac{k}{k_0} = \rho (\sum \sigma_m + \sum \sigma_p) \quad / 1 /$$

По данным сообщения<sup>12</sup> в ряду замещенных алкилфенолов уравнение Хаммета применимо с единым значением  $\rho$  для орто-, мета- и пара- замещенных (в том числе и полизамещенных)

производных:

$$\lg k/k_0 = \rho \sum \sigma_i^\circ \quad / 2 /$$

$$\text{где } \sum \sigma_i^\circ = \sum (\sigma_m^\circ + \sigma_p^\circ + \sigma_o^\circ)$$

Целью настоящей работы является попытка количественной оценки взаимосвязи структуры и реакционной способности алкилзамещенных моно- и полифенолов. Она основана на обработке результатов изучения кинетики их окисления молекулярным кислородом в щелочной среде, а также некоторых литературных данных. Проверка применимости  $\sigma^\circ$  шкалы с использованием разных возможных значений  $\sigma^\circ(\text{OH})$  и  $\sigma^\circ(\text{O}^-)$  также явилась одной из задач настоящей работы.

### Экспериментальная часть

Кинетика окисления девятнадцати замещенных фенолов марки "ч" (перечень их дан в графе 2 табл. I) исследована в 50%-ном водном этаноле при  $40^\circ \pm 0.05^\circ\text{C}$  и концентрации фенола 0,8 моль/литр. Опыты проведены с перемешиванием раствора в строго заданном постоянном объеме при помощи магнитной мешалки. Добавка в исходный раствор щелочи (едкого калия "ч") производилась из расчета на ионизацию одной оксигруппы в молекуле фенола. Значения константы скорости реакции окисления определены по расходу кислорода во времени. Методика эксперимента и первичной обработки результатов подробно изложены в сообщении<sup>13</sup>. Результаты представлены в графе 3 табл. I.

Обработка этих данных произведена при помощи автоматической корреляционной программы для электронно-вычислитель-

ной машины (ЭВМ) Урал-4 на базе метода наименьших квадратов<sup>14</sup>. В соответствии с уравнением / 1 / определены суммы полярных констант для мета- и пара-заместителей в молекуле данного фенола по принципу аддитивности учитывая, что

$$\sigma_p^\circ = \sigma_I + \sigma_R^\circ \quad \text{и} \quad \sigma_m^\circ = \sigma_I + \sigma_R^\circ$$

Для орто-заместителей использовано уравнение / 2 /.

При наличии нескольких идентичных оксигрупп в молекуле фенола учитывалась поправка на статистический фактор. Результаты обработки представлены в табл. 1-3 и на рис. 1.

### Обсуждение результатов

#### 1. Применимость уравнений / 1 / и / 2 /

Данные табл. 2 показывают, что для мета- и пара-заместителей во всех случаях удовлетворительно соблюдается корреляция экспериментальных данных по принципу аддитивности. Наиболее же подходящими являются константы  $\sigma_m^\circ(\text{OH}) = -0,04$ ,  $\sigma_p^\circ(\text{O}^-) = -0,76$  (корреляционное уравнение II в табл. 2); в этом случае  $r = 0,9802$  и  $s = 0,203$ . Точки для флороглюцина (5) и резорцина выпадают соответственно на 0,31 и 0,27 логарифм. единицы.

Как и следовало ожидать, в случае полизамещенных фенолов с орто-заместителем, корреляция соблюдается значительно хуже. При подходящей  $\sigma_{p,o}^\circ(\text{O}^-) = -0,76$  (корреляционное уравнение V в табл. 2)  $r = 0,8762$  и  $s = 0,325$ . Следует подчеркнуть, что особенно велики отклонения в случае объемистых орто-заместителей: точка для 2,6-дитребтил-4-ме-

тилфенола ( I3 ) отклоняется на 0,65 и 2,4,6- тритретбутил-  
фенола ( I4 )- на 0,32 логарифмических единицы.

Из табл. 2 видно, что константа чувствительности мета-  
и пара замещенных фенолов по отношению к окислению в щелоч-  
ной среде  $\rho = -3,55$ ; для орто-, мета-, пара-замещенных фено-  
лов соответственно,  $\rho = -2.79$ . Процесс окисления в изученных

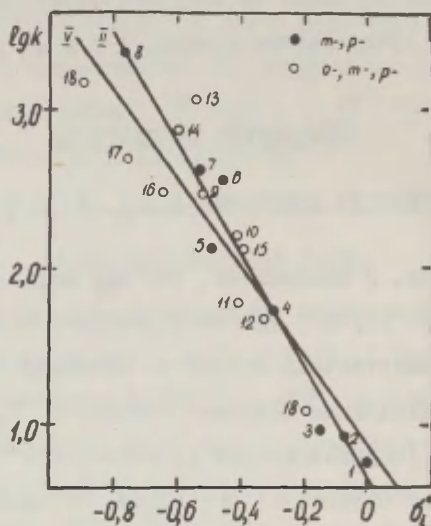


Рис. I. Реакционная способность фенолов при окислении  
молекулярным кислородом в щелочной среде.  
Нумерация точек соответствует принятой в табл. I  
Нумерация кривых по табл. 2.

условиях описывается уравнением Хаммета-Тафта / 2 /. Отрица-  
тельный знак для константы  $\rho$  свидетельствует об электро-  
фильности процесса окисления.



Таблица I.

Реакционная способность замещенных фенолов  
при окислении молекулярным кислородом  
в щелочной среде

№ пп	Заместитель (-ли) в бензольном кольце	Константа скорости к / $\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л-СЕК}}$	$\lg k$	$\Sigma \sigma_i^{15,16}$	$\Sigma \sigma_i^{17}$
I.	H	$1,61 \cdot 10^{-3}$	0,76	0	
2.	3 - CH <sub>3</sub>	$2,30 \cdot 10^{-3}$	0,92	-0,07	
3.	4 - CH <sub>3</sub>	$2,47 \cdot 10^{-3}$	0,95	-0,15	
4.	3,4,5- (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	$1,44 \cdot 10^{-2}$	1,72	-0,29	
5.	3-OH, 5-O <sup>-</sup>	$7,20 \cdot 10^{-2}$	2,11	-0,59	-0,50
6.	3-O <sup>-</sup>	$9,84 \cdot 10^{-2}$	2,55	-0,46	
7.	5-CH <sub>3</sub> , 3-O <sup>-</sup>	0,117	2,62	-0,53	
8.	4-O <sup>-</sup>	0,645	3,36	-0,76	-0,81
9.	2,4,6- (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	$8,35 \cdot 10^{-2}$	2,48	-0,53	
10.	2,4,5- (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	$4,44 \cdot 10^{-2}$	2,20	-0,41	
11.	2,3,4- (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	$1,64 \cdot 10^{-2}$	1,77	-0,41	
12.	2,3,5 - (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	$1,28 \cdot 10^{-2}$	1,66	-0,33	
13.	2,6- /C (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> / <sub>2</sub> 4-CH <sub>3</sub>	0,322	3,06	-0,55	
14.	2,4,6- /C (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> / <sub>3</sub>	0,206	2,87	-0,60	
15.	2,4- /C (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> / <sub>2</sub>	$3,67 \cdot 10^{-2}$	2,12	-0,40	
16.	2- CH <sub>3</sub> , 3-O <sup>-</sup>	$8,41 \cdot 10^{-2}$	2,48	-0,65	
17.	2-O <sup>-</sup>	0,137	2,69	-0,76	-0,81
18.	2,0 <sup>-</sup> , 2-OH	0,825	3,17	-0,89	-0,94
19.	2-CH <sub>3</sub>	$3,33 \cdot 10^{-3}$	1,08	-0,19	

Таблица 2.

Результаты обработки значений  $\lg k$  замещенных фенолов  
методом корреляционных уравнений

№№ ПП	№ заместите- лей из табл. I	Число эксп. точек	$\Sigma \sigma_m^{\circ}(\text{OH})$	$\Sigma \sigma_p^{\circ}(\text{O}^-)$	Корреляционное уравнение	$r$	$s$	Приме- чание
I.	I - 8	8	-0.13	-0.76	$\lg k = (-3.35 \pm 0.41) \Sigma \sigma_i^{\circ} +$ $+(0.68 \pm 0.18)$	0.9581	0.293	От урав- нений I-IV от- клоняют- ся заме- стители 5,6
II.	I - 8	8	-0.04	-0.76	$\lg k = (-3.55 \pm 0.29) \Sigma \sigma_i^{\circ} +$ $+(0.65 \pm 0.12)$	0.9802	0.209	"-
III.	I - 8	8	-0.04	-0.81	$\lg k = (-3.37 \pm 0.28) \Sigma \sigma_i^{\circ} +$ $+(0.67 \pm 0.12)$	0.9801	0.203	"-
IV.	I - 8	8	-0.13	-0.81	$\lg k = (-3.20 \pm 0.38) \Sigma \sigma_i^{\circ} +$ $+(0.70 \pm 0.17)$	0.9606	0.285	"-
V.	9 - I9	II	-	-0.76	$\lg k = (-2.79 \pm 0.51) \Sigma \sigma_i^{\circ} +$ $+(0.87 \pm 0.24)$	0.8762	0.325	Отклоня- ются за- местители 13, 14, 19
VI.	9 - I9	II	-	-0.81	$\lg k = (-2.52 \pm 0.51) \Sigma \sigma_i^{\circ} +$ $+(0.99 \pm 0.30)$	0.8555	0.349	

Таблица 3.

Результаты обработки значений  $\lg k$  замещенных  
фенолов методом корреляционных уравнений

№ пп	Вещество, ингибируемое фенолами	Число эксп. точек	Уравнение	Корреляционное уравнение	$r$	$s$
I.	Тетралин	7	/ I /	$\lg k = (-2.62 \pm 0.95) \Sigma \sigma_i^0 + (0.80 \pm 0.19)$	0.7542	0.351
П.	тетралин	14	/ 2 /	$\lg k = (-1.62 \pm 0.30) \Sigma \sigma_i^0 + (0.95 \pm 0.13)$	0.8416	0.138
III.	Дифенилпикрилгидразил	7	/ I /	$\lg k = (-2.63 \pm 0.95) \Sigma \sigma_i^0 + (0.75 \pm 0.19)$	0.7533	0.356
IV.	Дифенилпикрилгидразил	14	/ 2 /	$\lg k = (-1.56 \pm 0.33) \Sigma \sigma_i^0 + (0.95 \pm 0.15)$	0.8020	0.152
			/ 2 /			
V.	Этиллинолеат	7	$\sigma_o^0(\text{OH}) = -0.13$	$\lg k = (-3.02 \pm 0.95) \Sigma \sigma_i^0 + (1.15 \pm 0.29)$	0.8172	0.410
VI.	Этиллинолеат	7	$\sigma_o^0(\text{OH}) = -0.04$	$\lg k = (-3.01 \pm 0.73) \Sigma \sigma_i^0 + (1.19 \pm 0.22)$	0.8799	0.338

При этом лимитирующей стадией его является, по-видимому, дальнейшее взаимодействие феноксиона с кислородом.

Для подтверждения найденной закономерности нами обработаны аналогичным образом экспериментальные данные Эмануэля с сотрудниками<sup>5</sup> об антиокислительной способности замещенных фенолов при окислении тетралина, дифенилпикрилгидразида и этиллинолеата молекулярным кислородом в нейтральной среде.

Полученные корреляционные уравнения включены в табл.3. Следует отметить, что константа чувствительности окисления с тетралином и дифенилпикрилгидразилом (для мета- и пара-заместителей  $\rho = -2.62$  и  $\rho = -2.63$  и для мета-, пара-, орта-заместителей  $\rho = -1.62$  и  $\rho = -1.56$ ) имеют очень близкие значения. От них несколько отклоняется значение константы чувствительности в случае окисления этиллинолеата с фенольными ингибиторами,  $\rho = -3.01$ .

Это расхождение возможно объясняется различиями в температуре опыта ( $50^{\circ}\text{C}$  – при окислении тетралина и ДФПГ и  $45^{\circ}\text{C}$  – при обработке этиллинолеата).

Полученная закономерность может быть использована для более простого, чем сделано только на теоретической основе в работе<sup>18</sup>, предсказания антиокислительной способности в данных условиях для других, экспериментально еще не изученных, фенолов при наличии исходных данных для определения величины  $\sigma$ .

Из сравнения данных в табл. 2 и 3 вытекает, что процесс-окисления фенолов в щелочной среде характеризуется большей константой чувствительности, чем в нейтральной среде, что и следовало ожидать.

## П. Определение $\sigma^\circ$ -констант для некоторых орто-заместителей

Для всех орто-заместителей (кроме метила) мы были вынуждены пользоваться предложением, что  $\sigma_p^\circ = \sigma_o^\circ$  из-за отсутствия соответствующих данных в литературе.

Однако, исходя из корреляции для мета-и пара-заместителей, можно попытаться вычислить по экспериментальным данным значения  $\sigma_o^\circ$ -константы для окси- и третбутил-группы.

Исходя из уравнения

$$\sum \sigma_i^\circ = (0.12 \pm 0.12) + (-0.27 \pm 0.05) \lg K \quad / 3 /$$

представляющего "обратную корреляцию" по отношению к уравнению У из табл. 2, вычислены  $\sigma_o^\circ(O^-)$  по данным для двух соединений: гидрохинона ( I7 ) и пирогаллола ( I8 ). Соответствующие значения  $\sigma_o^\circ(O^-)$  равны - 0.64 и - 0.65. Аналогично получены значения  $\sigma_o^\circ / C(CH_3)_3 = - 0.25$  для 2,6 - дитретбутил- 4 - метилфенола ( I3 ), - 0.22 для 2,4,6 - тритретбутилфенола ( I4 ) и - 0.24<sup>4.19</sup> для 2,4- дитретбутилфенола ( I5 ).

Следовательно можно принять, что  $\sigma_o^\circ(O^-) = - 0.65$  и  $\sigma_o^\circ / C(CH_3)_3 = - 0.24$ . Эти данные нуждаются, конечно, в дополнительной проверке и носят пока ориентировоч-

ный характер.

Величина  $\sigma_o^\circ = -0.24$  для третбутилгруппы проверена по корреляционным уравнениям II и IU из табл. 3 (окисление тетралина и дифенилпикрилгидраза с фенольными антиоксидантами). У ряда соединений, например, 2- третбутил- 4- метилфенола, 2- третбутил- 6- метилфенола, 2,4-дитретбутил- 6- метилфенола и 2- третбутил- 4,6- диметилфенола корреляция заметно улучшилась, но при наличии двух орто- третбутилгрупп стала хуже. Последнее обстоятельство может быть связано с наличием стерического препятствия в нейтральной среде.



## ВЫВОДЫ:

Показана применимость уравнения Хаммета-Тафта для корреляции данных по скоростям окисления алкилзамещенных фенолов молекулярным кислородом в щелочной среде. Для этой реакционной серии удовлетворительно соблюдается принцип аддитивного и независимого влияния заместителей в бензольном кольце на реакционную способность оксигрупп, особенно в случае мета-и пара-заместителей. Аналогичная закономерность, но менее удовлетворительная корреляция, обнаружены и при обработке литературных данных по антиокислительной способности замещенных фенолов в нейтральной среде.

Таким образом, процессом окисления фенолов молекулярным кислородом в нейтральной и щелочной среде управляет качественно сходная закономерность. Чувствительность же к окислению у фенолов несколько повышена в щелочной среде.

Предложены некоторые новые значения величин  $\sigma^\circ$  для орто-замещенных фенолов.

### ЛИТЕРАТУРА

1. H.R.Gersmann, A.F.Bickel, J.Chem.Soc., 1959, 2711.
2. H.R.Gersmann, A.F.Bickel, J.Chem.Soc., 1962, 2356.
3. H.Musso, Angew. Chem., 75, 965, (1963).
4. R.H.Rosenwald, J.R.Noatson, J.A.Chenick, Ind. and Eng. Chem., 42, 162 (1950).
5. Н.М.Эмануэль, Е.Т.Денисов, З.К.Майзус. Цепные реакции окисления углеводов в жидкой фазе, "Наука" М. 1965
6. Г.Н.Богданов, А.А.Болдин. Нефтехимия 3, 594 (1963)
7. F.G.Bordwell, G.D.Cooper, J.Am.Chem.Soc., 74, 1058, (1952)
8. P.Demerseman, J-P.Lechartier et al., Bull.Soc.Chim.France, No 11, 2599, (1963).
9. И.А.Коппель, В.М.Маремьяэ, А.В.Туулметс. Этот сборник, 2, № 3 (5), 39, (1965).
10. Пространственные эффекты в органической химии, ИЛ М., 1960
11. В.А.Палым. Усп.хим., 30, 1069 (1961).
12. D.H.McDaniel, H.C.Brown, J.Am.Chem.Soc., 77, 3756, (1955).
13. У.Э.Кирсо, К.А.Куйв, М.Я.Губергриц. ЖПХ(1966) в печати
14. А.Я.Ихер, Ю.К.Кихо, Этот сборник, 2, № 2 (4), 108 (1965).
15. R.W.Taft, Jr., E.Price et al., J.Am.Chem.Soc., 85, 709, (1963)
16. R.W.Taft, Jr., S.Ehrenson et al., J.Am.Chem.Soc., 81, 5352, (1959).
17. J.Hine, J.Am.Chem.Soc., 82, 4877, (1960):
18. T.Fueno, T.Ree, H.Eyring, J.Phys.Chem., 63, 1940, (1959).

# Dependence of Oxidation Rates of Substituted Phenols on the Constants of Substituents.

U.Kirso, M.Gubergrits, K.Kuiv  
Institute of Chemistry, Academy of Sciences of the Estonian  
S.S.R., Tallinn, U.S.S.R.

Received June 9, 1966.

## S u m m a r y

The oxidation with oxygen of alkylsubstituted mono- and polyphenols in alkaline media (KOH in 50% ethanol) at 40°C has been studied. Oxidation rate constants were calculated from the oxygen consumption as function of time. It is possible to examine the reliability of the additivity principle by means of the application of various constants of Eq. 1 and 2 to the data of the polysubstituted derivatives, using an automatic least square correlation programme for an electronic digital computer (EDC). It was turned to account the  $\sigma^\circ$  constants for the alkylsubstituted phenols<sup>15-17</sup>. In Table 1 the used  $\Sigma \sigma^\circ$  values and experimental oxidation rate constants are reported.

In Fig. 1 and in Table 2 it is seen that the expected linear relationship between the  $\lg k$  and  $\Sigma \sigma^\circ$  is actually substantiated. A satisfactory fit of Eq. 1 to the experimental data in case of meta- and para-substituted phenols (II correlation coefficient  $r=0.9802$  and standard deviation  $s=0.203$ ) seems to confirm the fair applicability of the additivity rule. The fit of experimental data for ortho-, meta-, and para-substituted derivatives is not so good ( $r=0.8762$ ,  $s=0.325$ ). The  $\rho$ -values  $-3.55$  and  $-2.79$  lead to more pronounced carbanion character of the phenoxide ion and the limit step of phenol oxidation is the decrease of the number of the electrons from the oxygen atom as a reaction center.

Some comparisons of the effectiveness of various phenols as inhibitors in different oxidation systems are available. These comparisons have been made on the bases of the autoxidation rates of organic substances (tetralin, diphenylpicrylhydrazyl, ethyllinoleat) with phenolic inhibitors in neutral media, at 45-50°C. In Table 3 the data from literature<sup>5</sup> concerning the antioxidizing efficiency of phenols are correlated with the  $\sigma^{\circ}$  constants of the substituents. The correlation exists in all cases also in neutral media.

With respect to the macromechanism, there seems to be no difference between the oxidation of phenols in alkaline and neutral media. The steric hindrance of two t-butyl groups has been expressed partially in neutral media<sup>8</sup>.

Using Eq. 2 and 3 the oxidation of various phenols with oxygen in alkaline and neutral media may be characterized. Then additivity of substituent effects was found to be applicable. From Eq. 3 and using the most reliable  $\rho$  and  $\lg k$  values new  $\sigma^{\circ}(\text{O}^-) = -0.65$  and  $\sigma^{\circ}/\text{C}(\text{CH}_3)_3 = -0.24$  values were calculated.

## СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ НЕКОТОРЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

У Гидрирование замещенных производных диметил-  
аминоазобензола на родиевом контакте.

А.В.Финкельштейн, А.И.Ярошенко

Сибирский технологический институт  
Красноярск

Поступило 10 июля 1966 г.

Ранее на примере производных нитробензола было показано наличие линейной корреляции между логарифмами констант скорости их каталитического гидрирования и смещением  $K$  – полос электронных спектров поглощения, вызванного переходом от гептана к этанолу (сольватохромный эффект) I, 2, 3 . Указанная выше зависимость дает возможность рассчитать константы скорости каталитической гидрогенизации для значительного числа замещенных производных нитробензола по спектральным характеристикам исходя из кинетических данных для нескольких из них. В связи с этим безусловный интерес представляет выяснение наличия указанной выше зависимости для соединений ранее в этом направлении не изучавшихся. В настоящем сообщении рассматривается каталитическое гидрирование некоторых азосоединений в жидкой фазе при атмосферном давлении.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Объектами исследования служили 9 тщательно очищенных орто-, мета и паразамененных производных *п - N* - диметиламиноазобензола. Исследовавшиеся соединения синтезировались из соответствующих производных анилина диазотированием и последующим сочетанием с диметиланилином.

Гидрогенизация осуществлялась при  $25^{\circ}\text{C}$  и давлении водорода  $10^5$  н/м<sup>2</sup>. Реакция проводилась в утке с рубашкой, закрепленной на быстроходной качалке (1500 качаний в минуту), что обеспечивало проведение процесса для всех соединений в кинетической области. Постоянство температуры поддерживалось ультратермостатом типа - 8 с точностью  $\pm 0,02^{\circ}$ . Катализатором служил родий, нанесенный на уголь марки АГ-5. Гидрогенизация осуществлялась в нижеследующем порядке. 0,3 г. тщательно очищенного угля марки АГ-5, 0,5 мл водного раствора родиевохлористоводородной кислоты, содержавшего 7,12 мг металлического родия в миллилитре, тщательно перемешивались, 10 мл этанола переносились в утку и при интенсивном перемешивании обрабатывались водородом 15 мин. Затем в утку вводились 50 мл спиртового раствора азосоединения (0,75 миллимоля) и велось наблюдение за ходом гидрирования. В указанных условиях все изучавшиеся нами соединения гидрировались до соответствующих производных анилина. Поскольку на применявшемся нами катализаторе скорость гидрирования замещенных производных пара - *N* - диметиламиноазобензола оказалась постоянной во времени мы рассчитали константы скорости их гидрогени-

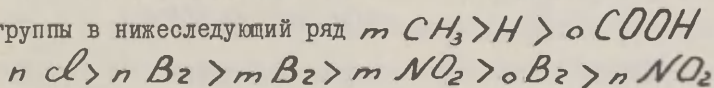


зации обработкой экспериментальных данных по методу наименьших квадратов в координатах  $\frac{V}{V_0} - \tau$ , где  $V$  - объем водорода, пошедший на гидрирование в момент времени  $\tau$ ,  $V_0$  - объем 2-х миллимолей водорода при 25°C. Полученные таким образом константы скорости приведены в таблице.

К гидрирования соединений типа  $R-C_6H_4-NH-C_6H_4-N(CH_3)_2$  при 25°C на родиевом контакте.

№ п/п	К. $\cdot 10^3$ м.моль-мин
1. 3-метил-4 -диметиламиноазобензол	309
2. 4-диметиламиноазобензол	295
3. 2-карбокси-4 -диметиламиноазобензол	281
4. 4-бром-4 -диметиламиноазобензол	252
5. 4-хлор-4 -диметиламиноазобензол	258
6. 3-бром-4 -диметиламиноазобензол	205
7. 3-нитро-4 - диметиламиноазобензол	166
8. 2-бром-4 - диметиламиноазобензол	117
9. 4-нитро-4 - диметиламиноазобензол	100

Как следует из таблицы заместители изучавшихся соединений можно расположить по скорости гидрогенизации азогруппы в нижеследующий ряд  $m C_6H_5 > n > o COOH$



Далее в соответствии с поставленной задачей мы определили для всех упомянутых выше соединений величину сольватохромного эффекта, для этого на спектрофотометре СФ-4 были сняты

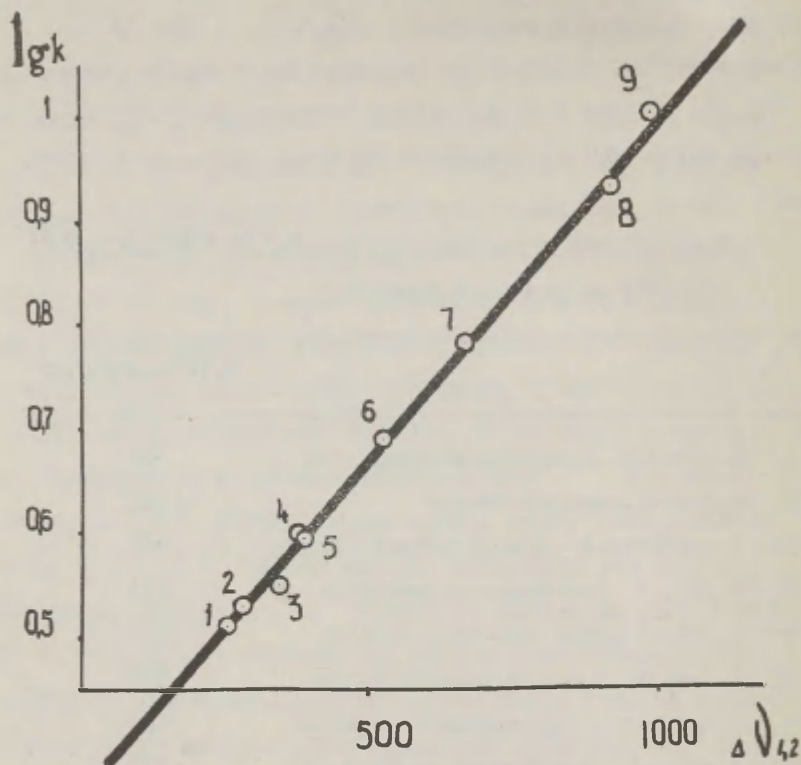


Рис. Линейная зависимость между величиной сольватохромного эффекта и логарифмами констант скорости каталитического гидрирования для соединений типа  $RC_6H_5NNC_6H_5N(CH_3)_2$ .  
Номера точек соответствуют таблице.

спектры поглощения поименованных в таблице веществ в нормальном гептане и абсолютном этаноле. Величина сольватохромного эффекта согласно [4] рассчитывалась как разность частот, соответствующих максимумам К - полос в гептане и спирте. Найденные значения величин сольватохромного эффекта  $\Delta \nu_{12}$  и соответствующие логарифмы констант скорости 9 орто-, мета- и пара-замещенных производных пара - *N* - диметиламиноазобензола приведены на рисунке. Как видно из рисунка между величиной сольватохромного эффекта и логарифмами константы скорости гидрирования для изучавшихся в настоящей работе соединений тоже наблюдается явно выраженная линейная зависимость, хорошо описываемая нижеследующим уравнением:

$$\lg k = -0,35 - 0,58 \cdot 10^{-3} \Delta \nu_{12}$$

Полученный результат, по нашему мнению, свидетельствует о том, что наличие линейной корреляции между логарифмом константы скорости каталитического гидрирования и величиной сольватохромного эффекта характерно не только для замещенных производных нитробензола, а носит, возможно, довольно широкий для ароматических соединений характер. Этот факт свидетельствует очевидно на достаточно общий характер зависимости между изменениями энергии активации реакции каталитического гидрирования и изменениями энергии стабилизации, которые вызваны одинаковыми структурными факторами поскольку широко известно, что  $\lg K$  определяется энергией активации, а величина сольватохромного эффекта согласно [4] связана с энергией стабилизации уравнением:

$$\Delta_{12} = \frac{\sum W_i}{hc}$$

где  $W_i$  - энергия стабилизации в основном или возбужденном состоянии.

Естественно, что полученные в настоящей работе и опубликованные ранее результаты недостаточны для утверждения универсальности полученной зависимости, но все же (на наш взгляд) они достаточно убедительно свидетельствуют о целесообразности поисков в указанном направлении.

## В Ы В О Д Ы

Для 9 замещенных пара -  $\mathcal{N}$  - диметиламиноазобензолов обнаружена линейная зависимость между логарифмами констант скорости каталитического гидрирования и величиной сольватохромного эффекта.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А.В.Финкельштейн, Э.М.Кузьмина. Докл.АН СССР, 158, 176 (1964).
2. А.В.Финкельштейн, Э.М.Кузьмина Ж.Ф.Х. 40, 166 (1966).
3. А.В.Финкельштейн, Э.М.Кузьмина. Настоящий журнал 3, вып. I. 126 (1966).
4. А.В. Финкельштейн, Настоящий журнал 3, вып. I. 29 (1966).

Absorption Spectra and Reactivity of Some Aromatic Compounds. V. Hydrogenation of Some Derivatives of Dimethyl-p-aminoazobenzene on Rhodium Catalyst

A.V.Finkelstein, A.I. Yaroshenko  
Siberian Institute of Technology,  
Krasnoyarsk, U.S.S.R.

Received July 10, 1966.

S u m m a r y

The kinetics of the hydrogenation of 9 o-, m- and p-derivatives of dimethyl-p-aminoazobenzene have been studied in ethanol at atmospheric pressure and at 25°C. A rhodium - charcoal catalyst has been used.

The hydrogenation rate constants for these compounds have been calculated from obtained kinetic data at 25°C. It was found that there exists a linear relationship between the logarithms of the calculated rate constants and values of the solvatochromic effect. This fact seems to confirm a previously suggested hypothesis, that the changes of the activation energy depend upon the changes in stabilization energy if both of these are caused by the same structural factors.

# СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ НЕКОТОРЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УІ. Влияние температуры на параметры уравнения регрессии  $\lg k$  по  $\Delta V_{1,2}$  для каталитического гидрирования  $n$  - диметиламиноазобензолов.

А.В.Финкельштейн, А.И.Ярошевко

Сибирский технологический институт

Красноярск

Поступило 24 июля 1966 г.

Для некоторых замещенных производных бензола была обнаружена весьма простая зависимость между константами скорости каталитического гидрирования и смещением К-полос электронных спектров поглощения, обусловленном переходом от гептана к этанолу [1-4]. Во всех изученных случаях аналитической интерпретацией связи константы скорости гидрогенизации и величины сольватохромного эффекта служило уравнение вида:

$$\lg k = a + b \Delta V_{1,2} \quad (I)$$

В частности такого рода зависимость была установлена для процесса каталитического гидрирования замещенных  $n$  - диметиламиноазобензолов на родиевом контакте [5].

Поскольку уравнение (I) справедливо при одной какой-либо температурѣ, на наш взгляд, представляет существенный интерес выяснения зависимости параметров



" а " и " в " этого уравнения от температуры, что и составляет предмет настоящего сообщения.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Объектами исследования служили девять тщательно очищенных орто, мета и пара-замещенных производных *N* - диметиламиноазобензола (см.таблицу). Методика гидрирования была аналогична описанной в [5] . Процесс осуществлялся при 20, 25, 30, 35 и 40°C в нижеследующем порядке. 0,3 грамма тщательно приготовленного угля марки АГ-5, 0,5 мл водного раствора родиевохлористоводородной кислоты, содержавшего 7,12 мг металлического родия в миллилитре, и 14,5 мл этилового спирта переносились в утку и обрабатывались водородом в течении 15 минут, затем в туку вводились 35 мл спиртового раствора замещенного *N* - диметиламиноазобензола, содержавших 0,5 миллимоля азосоединения, устанавливалась необходимая температура и велось гидрирование с непрерывным наблюдением за его ходом. В указанных выше условиях все исследованные нами диметиламиноазобензолы гидрировались до соответствующих производных анилина, причем процесс имел нулевой порядок по азосоединению при всех обследованных температурах. В соответствии с этим, указанным в [5] способом, для всех изученных соединений при пяти температурах были вычислены константы скорости каталитического гидрирования, значения последних приведены в таблице I и 2.

Таблица I.

 $10^3 K$  и моль/мин

п/п	вещества	$T^{\circ}$		
		293°	298°	303°
1.	3-метил-4-диметиламиноазобензол	275	309	326
2.	4-диметиламиноазобензол	270	295	322
3.	2-карбокси-4-диметиламиноазобензол	267	280	300
4.	4-бром-4-диметиламиноазобензол	246	254	272
5.	4-хлор-4-диметиламиноазобензол	242	258	280
6.	3-бром-4-диметиламиноазобензол	200	205	221
7.	3-нитро-4-диметиламиноазобензол	152	166	179
8.	2-бром-4-диметиламиноазобензол	100	117	129
9.	4-нитро-4-диметиламиноазобензол	92	100	109

Построив графики зависимости логарифмов констант скорости гидрогенизации диметиламиноазобензолов на родиевом контакте от величины сольватохромного эффекта, мы при всех исследованных температурах получили прямые, что указывает на независимость вида уравнения регрессии  $\lg k$  по  $\Delta\nu_{1,2}$  для данного случая от температуры. Обработав данные таблицы I и 2 по методу наименьших квадратов в координатах  $\lg k - \Delta\nu_{1,2}$  мы вычислили для каждой из температур параметры "а" и "в" в уравнении I (см. таб.3).

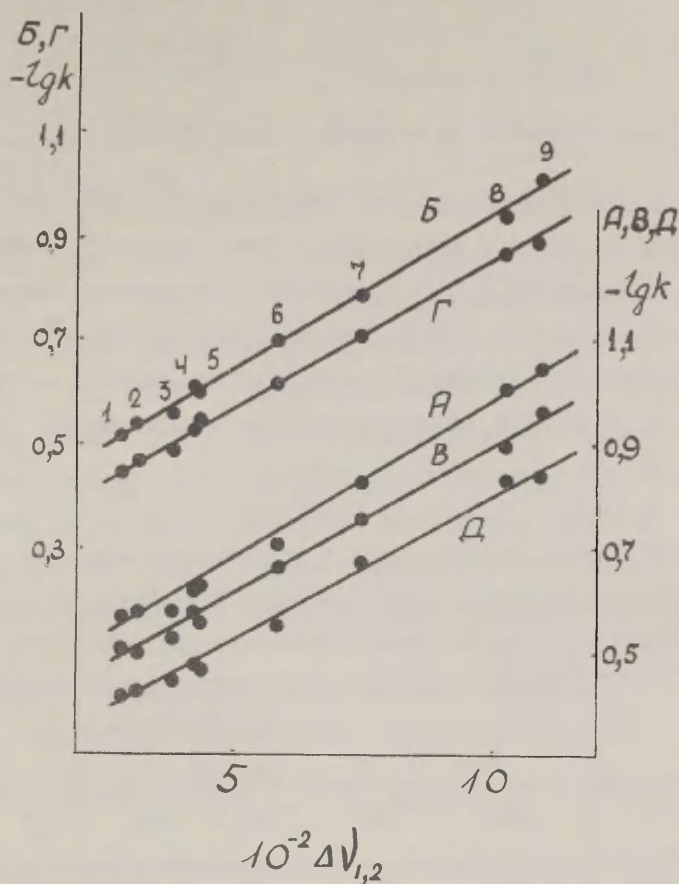


Рис. I. Зависимость констант скорости гидрирования диметиламиноазобензолов на родиевом контакте от величины сольватохромного эффекта при  $293^{\circ}$  (А),  $298^{\circ}$  (Б),  $303^{\circ}$  (В),  $308^{\circ}$  (Г) и  $313^{\circ}$  (Д). Номера точек соответствуют таблицам I и 2.

Таблица 2.

 $10^3$  К м моль/мин

п/п	вещества	$T^{\circ} K$	$308^{\circ}$	$313^{\circ}$	$\Delta D_{1,2}$
1.	3-метил-4-диметиламиноазобензол		366	386	280
2.	4-диметиламиноазобензол		344	382	310
3.	2-карбоксит-4-диметиламиноазобензол		330	362	380
4.	4-бром-4-диметиламиноазобензол		303	340	420
5.	4-хлор-4-диметиламиноазобензол		291	343	430
6.	3-бром-4-диметиламиноазобензол		247	280	580
7.	3-нитро-4-диметиламиноазобензол		198	216	740
8.	2-бром-4-диметиламиноазобензол		139	148	1020
9.	4-нитро-4-диметиламиноазобензол		132	144	1090

Таблица 3.

$T^{\circ} K$	293	298	303	308	313
$-10^2 a$	36	35	32	29	26
$-10^5 b$	62	59	58	55	54

Как видно из таблицы 3 температура существенно изменяет значения параметров уравнения I, причем в нашем случае эти параметры возрастают с ростом температуры.

Аналитическая обработка данных таблицы 3 привела к следующим уравнениям зависимости параметров "a" и "b"

от температуры

$$a = 1,34 - \frac{500}{T} \quad (2)$$

$$b = 0,66 \cdot 10^{-3} - \frac{0,375}{T} \quad (3)$$

Геометрическая интерпретация 2 и 3 дана на рис.2.

В пользу полученных выше соотношений 2 и 3 говорят ниже-  
следующие соображения. Параметр "  $a$  " в уравнении(I)  
есть логарифм константы скорости такого соединения данно-  
го ряда, величина сольватохромного эффекта которого равна  
нулю. Следовательно, согласно уравнению Аррениуса

$$a = B_0 - \frac{E_0}{4,576 T} \quad (4),$$

т.е., в полном соответствии с полученным на опыте, "  $a$  "  
должен быть линейной функцией обратной температуры ( $B_0$  и  
 $E_0$  - логарифм предэкспоненциального множителя и энергия  
активации гидрирования указанного выше вещества).

Ранее [6] было показано, что с одной стороны

$$b = \frac{B_i - B_0}{\Delta \nu_{i,2}} - \frac{E_i - E_0}{4,576 T \Delta \nu_{i,2}} \quad (5),$$

а с другой для гидрирования производных нитробензола экс-  
периментально установлено:

$$B_i = B_0 + C_1 \Delta \nu_{i,2} \quad (6)$$

$$E_i = E_0 + C_2 \Delta \nu_{i,2} \quad (7),$$

где  $C_1$  и  $C_2$  - постоянные величины.

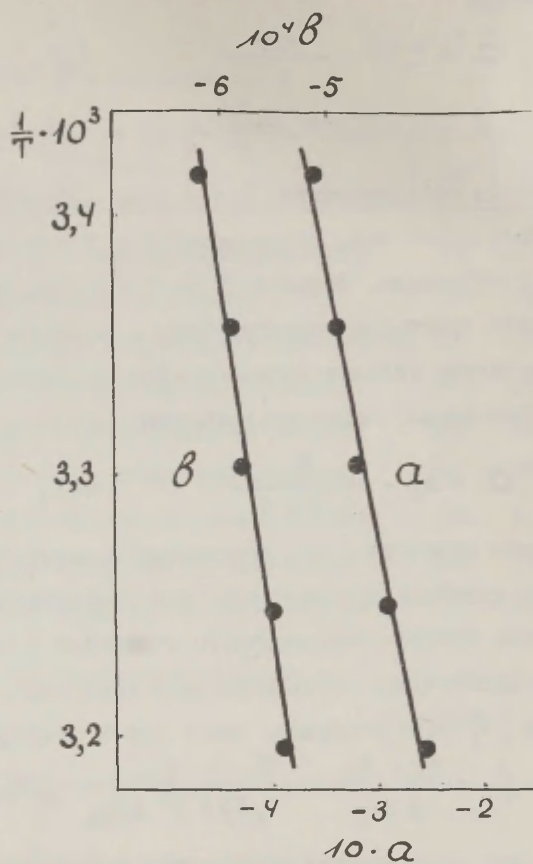


Рис.2. Зависимость параметров " $a$ " и " $b$ " от температуры.



Решая совместно (5) (6) (7) получим

$$\theta = c_1 + \left( \frac{-c_2}{4,576 T} \right)$$

Хорошо соответствующее полученному в настоящей работе уравнению 3.

## В Ы В О Д Ы

1. Для каталитического гидрирования замещенных производных *n* - диметиламиноазобензола в присутствии родиевого контакта общий вид уравнения регрессии  $\lg k$  по  $\Delta V_{1/2}$  не зависит от температуры.

2. Параметры уравнения регрессии  $\lg k$  по  $\Delta V_{1/2}$  для изученного случая являются линейными функциями обратной температуры.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А.В.Финкельштейн, З.М.Кузьмина. Докл.А.Н.СССР 158, 176 (1964).
2. А.В.Финкельштейн, З.М.Кузьмина. Журнал физ.химии 40, 166 (1966).
3. А.В.Финкельштейн, В.Л.Погребная. Труды СТИ, Изд. СТИ, 1966 г., стр.59.
4. А.В.Финкельштейн, З.М.Кузьмина. Настоящий журнал 3 из 1, 126 (1966).
5. А.В.Финкельштейн, А.И.Ярошенко. Настоящий журнал 3, вып. 2, 66 (1966).
6. А.В.Финкельштейн, З.М.Кузьмина. Настоящий журнал 3, вып. 2, 72 (1966).

Absorption Spectra and Reactivity of Some Aromatic Compounds. VI. The Effect of the Temperature on the Dependence of  $\lg K$  upon  $\Delta V_{1,2}$  for the Catalytic Hydrogenation of Some p-Dimethylaminoazobenzenes.

A.V.Finkelstein, A.I.Yaroshenko  
Siberian Institute of Technology,  
Krasnoyarsk, U.S.S.R.

Received July 24, 1966.

S u m m a r y

The liquid phase catalytic hydrogenation of nine o-, m- and p-substituted p-dimethylaminoazobenzenes on rhodium catalyst has been studied at 20, 25, 30, 35 and 40°C. It was found, that there exists a linear correlation between  $\lg k$  and  $\Delta V_{1,2}$  at different temperatures. There is a linear relationship between the parameters of this correlation equation and reciprocal temperature.

# СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ НЕКОТОРЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УП. Сольватохромия замещенных производных  
бензальдегида.

А.В.Финкельштейн, В.В.Иванов, С.В.Лукьянчук

Сибирский технологический институт

Красноярск

Поступило 6 сентября 1966 г.

Ранее на страницах настоящего журнала исходя из общих соображений была показана возможность существования линейной корреляции между постоянными заместителей Гаммета ( $\sigma$ ) и смещением полос электронных спектров поглощения, которое вызвано заменой растворителя,  $(\Delta\nu_{\lambda_2})$  [1].

Наличие такой корреляции представляет двоякий интерес. С одной стороны, если конечно эта корреляция носит достаточно общий характер, возникает возможность предсказания положения полос электронных спектров поглощения в различных растворителях. С другой стороны линейная связь величины сольватохромного эффекта некоторых представителей данного класса ароматических соединений с  $\sigma$  - Гаммета является указанием на применимость к соединениям этого класса описанного в [2] метода оценки реакционной способности органических веществ в реакциях каталитического и электрохимического [3] восстановления по информации, получаемой от электронных спектров поглощения.

Вместе с тем наличие зависимости между  $\Delta\nu_{1,2}$  и  $G$  проверено экспериментально лишь на узком круге соединений, поэтому, на наш взгляд, представляет некоторых интерес изучение сольватохромного эффекта ароматических соединений, не рассматривавшихся еще в этом плане. В настоящем сообщении мы приводим данные по сольватохромии мета- и пара-замещенных производных бензальдегида.

Объектами исследования служили тщательно очищенные бензальдегид, *n* - диметиламинобензальдегид, *n* - аминокбензальдегид, *n* - бромбензальдегид и *m* - хлорбензальдегид.

Спектры поглощения перечисленных выше соединений снимались обычным способом на спектрофотометре СФ-4А. Растворителями служили нормальный гептан и абсолютный этанол. Спектры поглощения *m* - оксибензальдегида, *m* - метоксибензальдегида и *n* - метоксибензальдегида в гептане и этаноле взяты из литературных источников [3, 4]. Величина сольватохромного эффекта замещенных производных бензальдегида вычислялась как разность частот, соответствовавших максимумам  $K$  - полос их электронных спектров поглощения в гептане и этаноле. Полученные экспериментально и вычисленные по литературным данным значения величины сольватохромного эффекта ( $\Delta\nu_{1,2}$ ), а так же соответствующие  $G$  - параметры Гаммета, взятые из [5], приведены на рисунке.

Как видно из рисунка между величиной сольватохромного эффекта мета- и паразамещенных производных бензальдегида, как найденной на опыте так и вычисленной по литературным данным, и  $G$  - параметрами заместителей имеет место

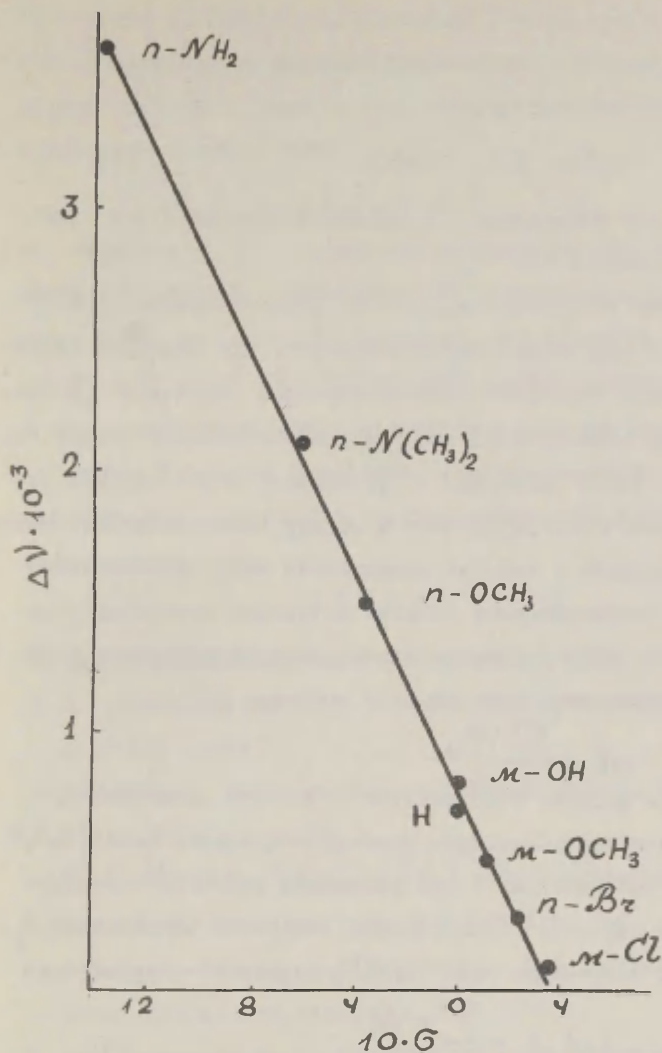


Рис. I. Зависимость между величиной сольвато-  
хромного эффекта соединений вида  $R C_6 H_4 CNO$   
и  $\sigma$  - параметрами заместителей.

линейная зависимость. Аналитическая обработка полученных данных привела к следующему уравнению регрессии  $\Delta V_{i,2}$  по  $\sigma$  для бензальдегидов

$$\Delta V_{i,2} = 780 - 2050\sigma \quad (1)$$

Коэффициент корреляции, вычисленный обычным путем, оказался равным 0,985.

Этот результат наряду с полученными ранее [1,6,7] во-первых безусловно свидетельствует, что линейная корреляция между величиной сольватохромного эффекта и  $\sigma$ -параметрами заместителей носит для ароматических соединений довольно общий характер. И, во-вторых, может служить дополнительным подтверждением в пользу высказывавшейся нами [8,9] гипотезы о наличии взаимосвязи между изменениями энергии стабилизации и энергии активации некоторых реакций, если они обусловлены одинаковыми структурными изменениями молекулы. В самом деле согласно [1]

$$\Delta V_{i,2} = \frac{\sum W_{ij}}{h c} \quad (2)$$

( $W_{ij}$  - энергия стабилизации  $i$ -го электронного энергетического состояния молекул соединения типа  $R_jC_6H_4Y$ ).

В соответствии с (2) изменение величины сольватохромного эффекта, обусловленное введением заместителя ( $R_j$ ) в кольцо соединения вида  $C_6H_5Y$ , определится уравнением

$$(\Delta V_{i,2})_j - (\Delta V_{i,2})_0 = \frac{\sum \Delta W_i}{h c} \quad (3),$$

где

$$\Delta W_i = W_{ij} - W_{i0},$$

а  $W_{10}$  и  $(\Delta V_{1,2})_0$  энергия стабилизации и сольватохромный эффект  $C_6H_5U$ . Если теперь учесть, что уравнение (I) в общем виде выглядит так

$$(\Delta V_{1,2})_j = (\Delta V_{1,2})_0 + \rho G \quad (4),$$

то, поскольку  $G$  - параметры пропорциональны изменениям свободной энергии активации  $\Delta \Delta F^\ddagger$ , вызванным введением заместителей, из (3) и (4) вытекает, что линейная зависимость между  $\Delta V_{1,2}$  и  $G$  может иметь своей причиной наличие пропорциональности между изменениями энергии стабилизации и свободной энергии активации, которые возникли как результат введения заместителя в кольцо монозамещенного производного бензола.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А.В.Финкельштейн, Настоящий журнал 3, № I, 29 (1966)
2. А.В.Финкельштейн, З.М.Кузьмина, Настоящий журнал, 3, № I, 126 (1966).
3. А.Е.Лупшый, Молекулярная спектроскопия, изд. ЛГУ, Ленинград, 1960г, стр.190.
4. *R. A. Morton, A. F. Stubbs, J. Chem. Soc. (1940), 1347*
5. В.А.Палым, Усп. химия, 30, 1069 (1961)
6. А.В.Финкельштейн, С.В.Лукьянчук, М.А.Наукина, З.М.Кузьмина, Журнал физ. химии 38, 2964 (1964).
7. А.В.Финкельштейн, В.Л.Погребная, С.Б.Лукьянчук, Журнал физ. химии 38, 2092 (1964).
8. А.В.Финкельштейн, З.М.Кузьмина, Докл. А.Н. СССР, 158, 176 (1964).
9. А.В.Финкельштейн, З.М.Кузьмина, Журнал физ. химии 40, 166 (1966).



Absorption Spectra and Reactivity of Some Aromatic Compounds. VII. Solvatochromic Effects of Substituted Benzaldehydes

A.V.Finkelstein, V.I.Ivanov, S.V.Lukyantshuk  
Siberian Institute of Technology  
Krasnoyarsk, U.S.S.R.

Received September 6, 1966.

S u m m a r y

Shifts ( $\Delta\nu_{1,2}$ ) in K-bands of the electronic absorption spectrum of eight m- and p-substituted benzaldehydes have been calculated as a difference in the positions of these bands in heptane and alcoholic solutions. For that purpose we make a use of our own experimental results as well as some data taken from the literature. We found, that there exist a good linear relationship between the calculated  $\Delta\nu_{1,2}$  values and  $\sigma$ -values of respective substituents (Fig.). This relationship is probably due to the proportionality between the changes in the stabilization energy and activation energy of some reactions, occurred when a substituent is introduced into the aromatic ring of a monosubstituted benzene.

# СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ НЕКОТОРЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УШ Потенциалы полуволи замещенных нитробензолов.

А.В.Финкельштейн, А.И.Ярошенко, З.М.Кузьмина.

Сибирский технологический институт

Красноярск

Поступило 6 сентября 1966.

Для ряда случаев обнаружено наличие линейной корреляции между логарифмами констант скорости каталитического восстановления и величиной сольватохромного эффекта [1-7]. Но поскольку полярографический потенциал полуволи при необратимом процессе пропорционален логарифму константы скорости электрохимической реакции, обуславливающей появление волны, то предположение о существовании простой зависимости между потенциалами полуволи ( $\varphi_{1/2}$ ) и величиной сольватохромного эффекта для дизамещенных производных бензола казалось весьма вероятным; исследование жирно-ароматических нитрозаминов подтвердило справедливость этого предположения для упомянутого класса соединений [8] и явилось первым указанием на принципиальную возможность применения предложенного в [4] метода оценки реакционной способности некоторых производных бензола по информации, получаемой от электронных спектров поглощения, к их электрохимическим превращениям.

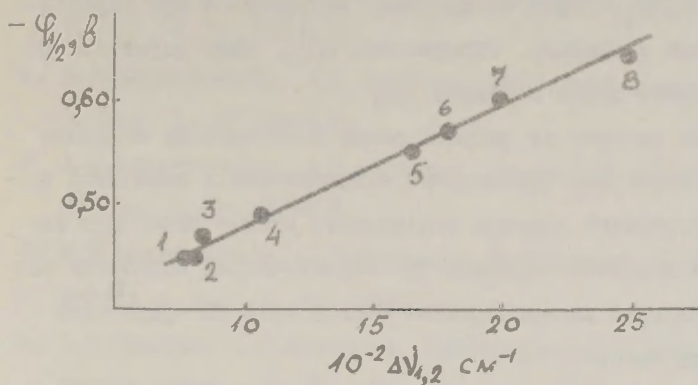
В настоящей работе в целях дальнейшего расширения области приложения этого метода изучалось полярографическое поведение замещенных производных нитробензола, для гидриро-

вания которых впервые и была обнаружена линейная корреляция между логарифмами констант скорости и смещением К-полос электронных спектров поглощения, обусловленном переходом от гептана к спирту.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Объектами исследования служили восемь тщательно очищенных орто-, мета- и паразамещенных производных нитробензола (см.рис.). Полярограммы изучавшихся соединений записывались на полярографе типа ОН-101, имеющем максимальную чувствительность по току  $10^{-9}$  а/мм, при  $25^{\circ}\text{C}$ . В качестве фона использовался водно-спиртовый буфер с  $\text{pH}=4,2$  (содержание этанола 20%). Концентрация исследуемого вещества во всех опытах составляла  $10^{-3}$  моль/л. В работе была применена полярографическая ячейка с донным ртутным анодом, аналогичная описанной в [9], но снабженная рубашкой для термостатирования, которое осуществлялось ультратермостатом с точностью  $\pm 0,02^{\circ}\text{C}$ . Потенциал анода непрерывно регистрировался катодным вольтметром относительно Н.К.Э. Катодом служил ртутный капельный электрод с принудительным отрывом капли и нижеследующими характеристиками:  $\tau = 0,63$  сек. и  $m = 2,83 \cdot 10^{-3}$  г/сек. Удаление кислорода из исследуемых растворов осуществлялось электролитическим водородом, в атмосфере которого снимались все полярограммы. Веществом подавляющим максимумы служил  $\alpha$  - нафтол.

Найденные экспериментально потенциалы полуволн ( $\varphi_{1/2}$ ) восьми замещенных производных нитробензола приведены на рисунке. Здесь же даны значения величины сольватохромного



Зависимость полярографических потенциалов полуволн замещенных производных нитробензола от величины их сольватохромного эффекта.

1. *м* - нитрохлорбензол; 2. *о* - нитрофенол;  
 3. *п* - нитробромбензол; 4. *м* - нитробензоил-  
 хлорид; 5. нитробензол; 6. *м* - нитроанилин;  
 7. *п* - нитротолуол; 8. *п* - нитрофенол.

эффекта ( $\Delta V_{1,2}$ ) этих соединений, наблюдаемой при переходе от гептана к этанолу. Определение  $\Delta V_{1,2}$  было осуществлено по описанной ранее методике [10] .

Как следует из рисунка между потенциалами полуволн восьми замещенных производных нитробензола и величиной их сольватохромного эффекта наблюдается вполне отчетливо выраженная линейная зависимость. Аналитическая обработка экспериментальных данных привела к следующей интерпретации этой зависимости:

$$\varphi_{1/2} = -0,360 + 0,115 \cdot 10^{-3} \Delta V_{1,2}$$

Коэффициент корреляции рассчитанный обычным путем оказался равным 0,98.

Таким образом мы имеем основание для утверждения, что предложенный в [4] метод оценки реакционной способности ароматических соединений применим к процессу электрохимического восстановления нитрогруппы орто-, мета- и паразамещенных нитробензолов на ртутном капельном электроде.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А.В.Финкельштейн, З.М.Кузьмина, Докл.АН СССР, 158, 176 (1964).
2. А.В.Финкельштейн, З.М.Кузьмина. Журнал физ.химии, 40, 166 (1966).
3. А.В.Финкельштейн, В.Л.Погребная. Труды СибТИ, Сборник 38, физика, химия и хим.технология. Красноярск, 1966г, стр.59.
4. А.В.Финкельштейн, З.М.Кузьмина. Настоящий журнал, 3, вып.1, 126 (1966).

5. А.В.Финкельштейн, З.М.Кузьмина. Настоящий журнал 3, вып. 2, 72 (1966)г.
6. А.В.Финкельштейн, А.И.Ярошенко, Настоящий журнал 3, вып. 3, 47 (1966)г.
7. А.В.Финкельштейн, А.И.Ярошенко. Настоящий журнал 3, вып. 3, 54 (1966)г.
8. А.В.Финкельштейн, А.И.Ярошенко, Е.Ю.Беляев. Настоящий журнал 3, вып. 2, 66 (1966) г.
9. Т.А.Кривкова, С.И.Синякова, Т.В.Арефьева. Полярографический анализ, Госхимиздат, Москва, 1959г., стр.170.
10. А.В.Финкельштейн, Настоящий журнал 3, вып.1, 29 (1966).

Absorption Spectra and Reactivity of Some Aromatic  
Compounds. VIII. Halfwave Potentials for Substituted  
Nitrobenzenes

A.V.Finkelstein, A.I.Yaroshenko, Z.M.Kusmina  
Siberian Institute of Technology  
Krasnoyarsk, U.S.S.R.

Received September 6, 1966.

S u m m a r y

Polarographie behaviour of some substituted nitrobenzenes has been studied with the aim to explore the possibilities to make some further applications of a method described by us previously in this journal. The method concerned is connected with the use electronic absorption spectrum for the estimation of the organic reactivity. We found, that there exist a good correlation between the halfwave potentials and shifts in K-bands of electronic absorption spectrum for eight o-, m- and p-substituted nitrobenzenes studied. The shifts in K-bands for examined compounds have been determined as a difference between wave numbers for respective absorption bands in heptane and alcoholic solutions. All polarograms have been obtained in buffered water - alcohol mixtures (20% on ethanol, pH=4,2) in the hydrogen atmosphere.



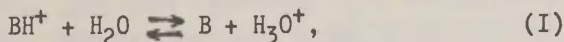
# КОНСТАНТЫ ИОНИЗАЦИИ ЗАМЕЩЕННЫХ БЕНЗИЛАМИНОВ

Л.М.Литвиненко, В.А.Дадали, А.М.Воловин, Е.Т.Титов  
 Донецкий государственный университет,  
 Сектор химии Донецкого физико-технического института  
 АН УССР  
 г.Донецк, УССР

Поступило 12 июля 1966 г

В продолжение исследований реакционной способности соединений с мостиковыми группировками нами была изучена кинетика реакции ацилирования ряда бензиламинов п-толуолоульфобромидом в нитробензоле<sup>1</sup>. Полученные результаты интересно было сопоставить с термодинамическими характеристиками изученных соединений, например, с константами ионизации. Наиболее полную сводку данных по величинам  $pK_a$  бензиламинов, полученных индикаторным спектрофотометрическим методом, приводит А.Фишер с сотр.<sup>2</sup> Учитывая, что результаты, полученные разными методами, не всегда совпадают между собой<sup>2,3</sup>, мы решили провести измерения констант ионизации бензиламинов двумя методами (потенциометрическим и спектрофотометрическим) и, сопоставив данные обоих, выяснить, использование какого из них следует предпочесть для данного ряда соединений. Кроме того в упомянутых работах отсутствуют данные по  $pK_a$  вторичных бензиламинов, кинетика ацилирования которых также была изучена нами.

В водном растворе основания имеет место равновесие



константа которого определяется как:

$$K_a = a_{H_3O^+} \cdot \frac{a_B}{a_{BH^+}}. \quad (2)$$

$$\text{Тогда: } \text{pK}_a = \text{pH} + \lg \frac{C_{\text{BH}^+}}{C_{\text{B}}} + \lg f_{\text{BH}^+} - \lg f_{\text{B}}. \quad (3)$$

Из уравнения (3) следует, что для определения величины  $\text{pK}_a$  необходимо знать  $\text{pH}$  буферных растворов, в которых производятся определения, отношение равновесных концентраций  $C_{\text{BH}^+}/C_{\text{B}}$  и величины коэффициентов активности этих частиц  $f_{\text{BH}^+}$  и  $f_{\text{B}}$ .

#### Потенциометрический метод

Величина  $\text{pK}_a$  бензиламинов определялась на основании измерения в одной и той же ячейке ЭДС двух цепей с переносом:

стеклянный	$\text{B}_0 \cdot \text{м}$	$\text{KCl}$	$\text{AgCl}, \text{Ag}$	I
электрод	$\text{B}_0 \cdot \text{HCl}, \text{м насыщ.}$			
стеклянный	стандарт.	$\text{KCl}$	$\text{AgCl}, \text{Ag}$	II
электрод	буферный	насыщ.		
	раствор			

В первой цепи измерялась ЭДС полунейтрализованных растворов амина с различной ионной силой, во второй — ЭДС стандартного буферного раствора,  $\text{pH}$  которого близко значению  $\text{pK}_a$  определяемого амина. Вместо титрования амина раствором кислоты (или соли амина щелочью) измерения проводились в полунейтрализованном растворе, т.к. согласно уравнению (3) в таких условиях определение  $\text{pK}_a$  сводится к определению  $\text{pH}$  этого раствора. Выбор стеклянных электродов в качестве индикаторных обусловлен тем, что ни водородный, ни хингидронный электрод не дают устойчивого потенциала в растворах аминов. Электродом сравнения служил хлорсеребряный электрод, приготовленный электротермическим методом<sup>5</sup>. Поскольку соли серебра образуют комплексные соединения с аминами, этот электрод погружался в раствор хлористого калия и соединялся с раствором амина электролитическим мостиком.

Для случая цепей I и II (при одной и той же паре электродов)

$$E_{II} - E_I = \frac{2,303 RT}{zF} (\lg a_{H^+ \text{станд.}} - \lg a_{H^+ \text{иссл.}}) \quad (4)$$

$$\text{Так как } - \lg a_{H^+ \text{станд.}} = pH_{\text{станд.}} \quad (5)$$

$$\frac{E_{II} - E_I}{2,303 RT/zF} = pH_{\text{станд.}} + \lg a_{H^+ \text{иссл.}} \quad (6)$$

В полунейтрализованном растворе  $-\lg a_{H^+ \text{иссл.}} = pK'_a$ , где величина  $pK'_a$  равна  $pK_a$  исследуемого амина без учета коэффициентов активности (концентрационная константа ионизации). Следовательно,

$$pK'_a = pH_{\text{станд.}} + \frac{E_{II} - E_I}{2,303 RT/zF} \quad (7)$$

Для применяемого стеклянного электрода выражение  $2,304 RT/zF$  равно 58,9 при 25°C, поэтому

$$pK'_a = pH_{\text{станд.}} + (E_{II} - E_I)/58,9. \quad (8)$$

Для получения термодинамических констант ионизации бензил-аминов были учтены коэффициенты активности, величины которых для неионизированной формы основания ( $f_B$ ) принимались равными единице<sup>6</sup>, а для протонизированной формы ( $f_{BH^+}$ ) вычислялись по уравнению Дебая<sup>7</sup>. В применении к водным растворам одно-одновалентных электролитов при 25°C оно имеет вид:

$$\lg f_{\pm} = - \frac{0,507 \sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}}$$

Рассчитанные термодинамические константы ионизации экстраполировались на нулевую ионную силу по методу наименьших квадратов.

При каждом определении приготавливались шесть растворов амина с ионной силой в пределах 0,01 – 0,001. Все измерения проводились при температуре 25 ± 0,5°C. В

качестве нуль-инструмента был использован рН-метр марки ЛПУ-ОІ, соединенный с потенциометром ППТВ-І. Расхождение между результатами двух параллельных измерений ЭДС не превышало 0,5 – 1,0 мВ.

### С п е к т р о ф о т о м е т р и ч е с к и й м е т о д

Этот метод основан на различном поглощении света протонизированной и непротонизированной формами основания. Длина волны, при которой производятся измерения, подбирается так, чтобы разница в поглощении предельных форм была наибольшей. При постоянной концентрации раствора амина и постоянной толщине кювет второй член в уравнении (3) может быть выражен через оптические плотности растворов следующим образом<sup>8</sup>.

$$\frac{C_{\text{BH}^+}}{C_{\text{B}}} = \frac{D_{\text{B}} - D_{\text{I}}}{D_{\text{I}} - D_{\text{BH}^+}}$$

Тогда

$$\text{pK}_{\text{a}} = \text{pH}_{\text{I}} + \lg \frac{D_{\text{B}} - D_{\text{I}}}{D_{\text{I}} - D_{\text{BH}^+}} + \lg f_{\pm} \quad (9)$$

где  $D_{\text{I}}$  – наблюдаемая оптическая плотность раствора амина в  $\text{I}$ -том буферном растворе, выбранном так, чтобы величина его рН была близка величине  $\text{pK}_{\text{a}}$  основания;

$D_{\text{B}}$  и  $D_{\text{BH}^+}$  – наблюдаемые оптические плотности раствора амина соответственно в сильнощелочной и сильнокислой средах.

Поскольку ионная и молекулярная формы бензиламинов обладают одинаковым поглощением в ультрафиолетовой и видимой области спектра, их константы ионизации спектрофотометрически приходится измерять с применением индикаторного метода. Для этого в буферный раствор, приготовленный из исследуемого амина и его соли, добавляется соответствующий индикатор с известным значением  $\text{pK}_{\text{a}}$  в таком количестве, чтобы он не оказал заметного влияния на кислотно-основное равновесие. В качестве такого индикатора был применен тимоловый синий,  $\text{pK}_{\text{a}}$  которого определялось при

аналитической длине волны 595 мкм.

Все измерения оптических плотностей проводились на спектрофотометре СФ-4А в термостатированных кюветах.

Поглощение кислой формы индикатора (однозначный анион) измерялось в бифталатном буфере с рН, равном 4,01, а поглощение щелочной формы (двухзначный анион) — в 0,1н растворе КОН. Затем было определено поглощение раствора индикатора в шести буферных растворах с различной ионной силой, приготовленных из 0,05н раствора  $\text{HCl}$  в таком соотношении, чтобы величина рН этих растворов была близка  $\text{pK}_a$  тимолового синего. После экстраполяции на нулевую ионную силу термодинамическая константа ионизации индикатора равнялась 9,195, что с точностью до 0,01 совпадает с данными, приведенными в работе А.Фишера<sup>2</sup>.

Измеренные спектрофотометрически относительные концентрации одно- и двухзначных форм индикатора характеризуют величину рН системы:

$$\text{pH} = \text{pK}_{a_{\text{In}}} + \lg \frac{C_{\text{In}^{--}}}{C_{\text{InH}^-}} \quad (10)$$

Подставляя (10) в (3), получаем выражение для расчета  $\text{pK}_a$

$$\text{pK}_a = \text{pK}_{a_{\text{In}}} + \lg \frac{M_{\text{In}^{--}}}{M_{\text{InH}^-}} - \lg \frac{M_B}{M_{\text{BH}^+}} + \lg f_{\pm}$$

Или:

$$\text{pK}_a = \text{pK}_{a_{\text{In}}} + \lg \frac{D_{\text{In}^{--}} - D_i}{D_i - D_{\text{InH}^-}} - \lg \frac{M_B}{M_{\text{BH}^+}} + \lg f_{\pm} \quad (11)$$

где  $D_{\text{In}^{--}}$  и  $D_{\text{InH}^-}$  — поглощение щелочной и кислой форм индикатора;  $D_i$  — поглощение индикатора в измеряемом буферном растворе амина.

Исходный буферный раствор был приготовлен из навески исследуемого амина и соответствующего количества 0,1н раствора  $\text{HCl}$  (или соли амина и 0,1н раствора КОН). Входящие в состав буфера реагенты были взяты в таком количестве,



чтобы выполнялось отношение  $m_B / m_{BH^+} = 0,4-0,6$ . Концентрация избыточного амина определялась потенциометрическим титрованием 0,05н растворов HCl. Рассчитанные и измеренные значения концентраций совпадали в пределах 0,5%. Из исходного буферного раствора и стандартного раствора индикатора приготавливались рабочие буферные растворы с различной, но известной ионной силой (0,006-0,06), содержащие известные количества индикатора. Поглощение этих растворов  $D_1$  измерялось при аналитической длине волны индикатора ( $\lambda_{\text{макс.}} = 595 \text{ мкм}$ ). Поправки на ионизацию индикатора не вносились. Окончательный расчет термодинамических констант ионизации бензиламинов был проведен так же, как и при потенциометрических измерениях.

## Р е з у л ь т а т ы

Результаты определения констант ионизации бензиламинов, полученные потенциометрическим и спектрофотометрическим методами представлены в табл. I. Сопоставление этих данных указывает на то, что результаты, полученные обоими методами, удовлетворительно согласуются между собой и с данными других авторов. Однако, нужно отметить, что потенциометрический метод определения констант ионизации в применении к бензиламинам, не уступая в точности спектрофотометрическому, требует меньшей затраты времени и в 5 - 10 раз меньшее количество вещества на одно определение. В случае плохо растворимых соединений, например м-нитро-N-метилбензиламина, определения  $pK_a$  спектрофотометрическим методом провести вообще не удастся, т.е. невозможно приготовить исходные буферные растворы достаточной концентрации.

Результаты измерения констант ионизации исследуемых аминов были обработаны по уравнению Тафта

$$pK_{a_0} - pK_a = \rho^* \sum \sigma^*$$

Таблица 1

№№	Исследуемый амин	Константы ионизации $pK_a$		Литературные данные
		Потенциометрич. метод	Спектрофотомет. метод	
I	$C_6H_5CH_2NH_2$	9,34	9,38	$9,38^{2,3}$ $9,34^{II}$
2	$p-NO_2C_6H_4CH_2NH_2$	8,38	8,51	$8,50^2$
3	$m-NO_2C_6H_4CH_2NH_2$	8,52	—	$8,65^2$
4	$p-ClC_6H_4CH_2NH_2$	9,18	9,20	$9,14^2$
5	$m-ClC_6H_4CH_2NH_2$	8,99	9,00	$9,01^2$
6	$p-CH_3OC_6H_4CH_2NH_2$	9,56	9,50	$9,51^{2,3}$
7	$C_6H_5CH_2NHCH_3$	9,59	9,56	—
8	$p-NO_2C_6H_4CH_2NHCH_3$	8,63	8,54	—
9	$m-NO_2C_6H_4CH_2NHCH_3$	8,77	—	—

где  $\Sigma\sigma^*$  равна сумме индукционных констант заместителей, связанных с атомом азота аминогруппы. Индукционные константы заместителей  $PC_6H_4CH_2-$  были рассчитаны, исходя из констант ионизации замещенных фенилуксусных кислот<sup>12</sup>, и представлены в табл.2.

Таблица 2

заместитель	$\sigma^*$	заместитель	$\sigma^*$
$C_6H_5CH_2-$	0,26	$p-NO_2C_6H_4CH_2-$	0,52
$p-ClC_6H_4CH_2-$	0,32	$m-NO_2C_6H_4CH_2-$	0,45
$m-ClC_6H_4CH_2-$	0,35	$p-CH_3OC_6H_4CH_2-$	0,23



Зависимость между  $pK_a$  и  $\Sigma\sigma^*$  для первичных и вторичных бензиламинов представлена на рис.1.

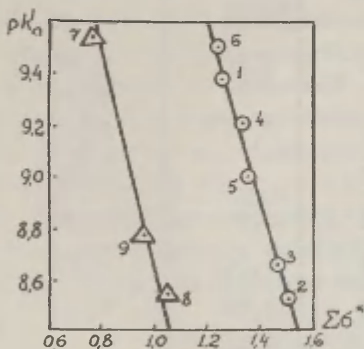


Рис.1. Зависимость  $pK_a$  первичных  $\circ$  и вторичных  $\triangle$  бензиламинов от  $\Sigma\sigma^*$ . Номера точек соответствуют таблице I.

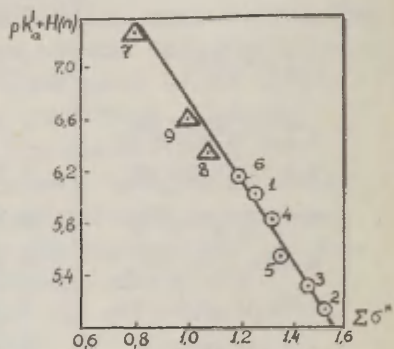


Рис.2. Зависимость величины  $pK_a + H(n)$  первичных  $\circ$  и вторичных  $\triangle$  бензиламинов от  $\Sigma\sigma^*$

Каждая группа соединений ложится на разные корреляционные прямые, описываемые соответственно уравнениями:

$$\begin{aligned} pK_{a1} &= -3.43 \Sigma\sigma^* + 13.63 & (r = 0.999) \\ pK_{a2} &= -3.97 \Sigma\sigma^* + 12.53 & (r = 0.998) \end{aligned}$$

Как было показано Г.Холлом<sup>9</sup>, исследованием влияния строения на основность первичных, вторичных и третичных аминов, этот результат может быть объяснен различной степенью гидратации каждой из указанных групп аминов, что не учитывается уравнением Тафта. Е.Фолкерс и О.Ранквист<sup>10</sup> предложили уравнение, учитывающее влияние на основность аминов двух независимых эффектов – полярного и гидратационного:

$$pK_{a0} - pK_a = \rho^* \Sigma\sigma^* + H(n),$$

где  $H$  — эмпирическая константа, учитывающая влияние гидратации  $\overset{+}{N}$ -H группы на основность амина ( $H = -1,12 \pm 0,14$ );  
 $n$  — число гидратированных  $\overset{+}{N}$ -H групп в аммониевом ионе ( $n = 2$  для вторичных и  $n = 3$  для первичных аминов).  
 Построив зависимость  $pK_a + H(n)$  от  $\Sigma \sigma^*$ , можно получить для первичных и вторичных бензиламинов общую корреляционную прямую (рис.2), описываемую уравнением:

$$pK_a + H(n) = -2,67 \Sigma \sigma^* + 9,20 \quad (r = 0,980)$$

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Л.М.Литвиненко, В.А.Дадали, ЖОРХ, в печати.
2. L.Blackwell, A.Ficher, I.Miller, R.Topsom, S.Vaughan, J.Chem.Soc., 1964,3588.
3. W.Carothers, C.Bickford, J.Am.Chem.Soc., 49 2908(1927).
4. А.Альберт, Е.Сергент, "Константы диссоциации кислот и оснований", изд.Химия, М.-Л., 1964.
5. R.Bates, V.Bover, J.Research.Nat.Bur. Stand, 53, 283 (1954).
6. Н.А.Измайлов, "Электрохимия растворов" изд.ХГУ, Харь-ков, 1959.
7. A.Willi, Helv.ohim.Acta, 40, 2019(1957).
8. Е.В.Титов, Л.М.Литвиненко, В.И.Рыбачекнко, М.В.Под-дубная, Укр.хим.журнал, в печати.
9. H.Hall, Jr, J.Am.Chem.Soc.,79,5441(1957).
10. E.Folkers, O.Runquist, J.Org.Chem.,29,830(1964).
11. N.Hall, M.Sprinkle, J.Am.Chem.Soc.,54,3469(1932).
12. Справочник химика, т.Ш, изд.Химия, М.-Л., 1964.

# The Ionization Constants of Substituted Benzyl Amines.

L.M.Litvinenko, V.A.Dadali, A.M.Volovik,  
E.B.Titov

The Donetsk Physical-Technical Institute,  
The Donetsk State University

Received, June 12, 1966.

## S u m m a r y

Developing the investigations of the benzylamines reactivities in addition to the kinetic ones it was interesting to determine some thermodynamic characteristics of these compounds, for example, ionization constants.

To obtain the definite data we fulfilled the measurement of the series of primary and secondary benzylamines in two ways, using the potentiometric and spectrophotometric methods.

For the sake of the potentiometric  $pK'_a$  determination we measured EMF value of two chains with transfer (I and II) in the same cell.

Instead of amine titration by acid (or amine salt by alkali) the measurements were made using semi-neutral amine solutions as under these conditions the  $pK'_a$  determination may be limited to pH measurement of these solutions.

As benzylamine ionic and molecular forms have the same absorption characteristics in ultraviolet and visible regions, the determination of their ionization constants was carried out by the spectrophotometric

method using tymol blue indicator.

The comparison of the results obtained by using the both methods indicates their good agreement and satisfactory coincidence with other authors' data.

However, the potentiometric method relating to benzylamines is less labour-consuming and more economic.

The  $pK_a$  values of the considering amines obey to the Tart's equation  $pK_{a_0} - pK = \rho^* \Sigma \sigma^*$ . As the Tart's equation does not take into account the hydration effect, the primary and the secondary amines are on the different lines.

The common line for both groups of the compound may be received from the E.Folkers and O.Runquist equation taking into account this effect. Then for investigated reaction series it can be written:

$$pK_a + H(n) + -2,67 \Sigma \sigma^* + 9,20$$

КОРРЕЛЯЦИОННЫЙ АНАЛИЗ ХИМИЧЕСКИХ СДВИГОВ  
ПРОТОНОВ ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛЬНЫХ КОЛЕЦ В  
СПЕКТРАХ ПМР МОНОЗАМЕЩЕННЫХ ФЕРРОЦЕНОВ

Г.Г.Дворянцева, Ю.Н.Шейнкер, С.П.Губин

Всесоюзный научно-исследовательский химико-  
фармацевтический институт им.С.Орджоникидзе

Институт элементоорганических соединений  
АН СССР

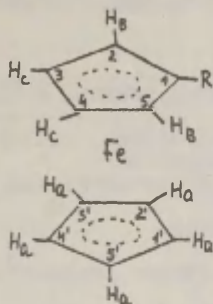
г.Москва В-17, ГСП, ул.Вавилова, 14

Поступило:

Исследование электронных эффектов в производных ферроцена - одно из важных направлений в изучении особенностей строения и реакционной способности соединений этого типа (1-6).

Нами были измерены спектры ПМР монозамещенных ферроценов (7) и проведен корреляционный анализ химических сдвигов протонов пятичленных колец с целью рассмотрения характера влияния заместителей на атомы водорода, находящиеся в различных положениях ферроценильного ядра.

В спектрах ПМР монопроизводных ферроцена наблюдается



синглет от 5-ти эквивалентных протонов (а) незамещенного кольца и два триплета от (в) и (с) протонов замещенного кольца, находящихся соответственно в 2,5- и 3/4-положениях по отношению к заместителю. Спин-спиновое расщепление относится к типу  $A_2B_2$ .

Из данных таблицы I видно, что величины химических сдвигов протонов колец в производных ферроцена, найденные относительно сигнала протонов в незамещенном ферроцене, хорошо согласуются с представлением о донорно-акцепторных свойствах заместителей в ароматических системах <sup>8)</sup>. По влиянию функциональных групп на экранирование протонов колец моновзамещенные ферроцены можно разделить на три основных типа. В спектрах соединений первого типа, содержащих электроноакцепторные заместители с  $-I$  и  $-C$  эффектами ( $-COCH_3$ ,  $-COC_2H_5$ ,  $-COOH$ ,  $-COOCH_3$ ,  $-CONH_2$ ,  $-CN$ ,  $-SO_2$ ,  $-SO_2C_6H_5$ ) сигналы всех протонов колец смещены в область слабого поля относительно сигнала протонов в незамещенном ферроцене ( $\delta_B < \delta_C < \delta_A < 0$ ). К увеличению экранирования всех протонов колец ( $\delta_B > \delta_C > \delta_A > 0$ ) приводит введение электронодонорных заместителей с  $+C$ ,  $+I$  ( $-C_2H_5$ ) или высокими  $+C$  и слабыми  $-I$  ( $-NH_2$ ,  $-OCH_3$ ) эффектами. Наконец,



в соединениях третьего типа с заместителями, обладающими +С и значительными - J эффектами ( $-\text{OOCCH}_3$ ,  $-\text{OOCOC}_6\text{H}_5$ ,  $-\text{Cl}$ ,  $-\text{Br}$ ,  $-\text{J}$ ), (с) протоны экранированы сильнее ( $\delta_c > 0$ ), а (в) и (а) протоны слабее ( $\delta_b < \delta_a < 0$ ) протонов незамещенного ферроцена.

Влияние заместителей всех трех рассмотренных типов на экранирование протонов незамещенного кольца, как правило, в два-три раза слабее влияния тех же заместителей на экранирование протонов замещенного кольца.

Особую группу составляют арилзамещенные ферроцены. Аномально высокая положительная величина  $\delta_a$  в этих соединениях объясняется, по-видимому, специфическим влиянием фенильной группы на экранирование протонов незамещенного кольца, связанным с ее высокой диамагнитной анизотропией.

Корреляционный анализ химических сдвигов (с)-протонов показал, что эти величины для исследованных в работе <sup>x)</sup> производных ферроцена с заместителями первого и третьего типов определяются преобладающим вкладом эффекта сопряжения в соответствии с вычисленным по методу наименьших квадратов уравнением:

$$\delta_c = -1,13\sigma_c^o - 0,19\sigma_i \quad n = 9 \quad (I)$$

Коэффициент множественной корреляции  $R = 0,97$ , среднее квадратичное отклонение  $d = 0,04$ .

х) Некоторые соединения первого и третьего типов не были включены нами в корреляцию, т.к. для них неизвестны значения констант  $\sigma_c^o$  и  $\sigma_i^o$ . Точки, соответствующие группам  $-\text{COOH}$  и  $-\text{COH}_2$ , показаны на рис. I лишь для иллюстрации общей зависимости. Оба эти соединения также не учитывались при расчете корреляционного уравнения, т.к. их спектры измерены только в  $\text{CFCl}_3$ , а спектры соединений, приведенных на рис. I-3, измерены в  $\text{CCl}_4$ .



Таблица I

Химические сдвиги протонов колец в ПМР-спектрах  
монозамещенных ферроценов ( $H_i^x$ ) и  $\delta_i^{xx}$  в м.д.)

Заместитель	$H_a$	$H_b$	$H_c$	$\delta_c$	$\delta_b$	$\delta_a$
-------------	-------	-------	-------	------------	------------	------------

## Четыреххлористый углерод

1. -H	4,05	4,05	4,05	0,00	0,00	0,00
2. -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	3,88	3,85	3,85	+0,17	+0,20	+0,20
3. -NH <sub>2</sub>	3,95	3,70	3,80	+0,10	+0,35	+0,25
4. -OCH <sub>3</sub>	4,05	3,69	3,95	0,00	+0,36	+0,10
5. -COCH <sub>3</sub>	4,08	4,60	4,32	-0,03	-0,55	-0,27
6. -COC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	4,08	4,67	4,36	-0,03	-0,62	-0,31
7. -COOCH <sub>3</sub>	4,12	4,69	4,27	-0,07	-0,64	-0,22
8. -CN	4,27	4,57	4,28	-0,22	-0,52	-0,23
9. -NO <sub>2</sub>	4,26	5,13	4,37	-0,21	-1,08	-0,32
10. -OCOCH <sub>3</sub>	4,11	4,35	3,82	-0,06	-0,30	+0,23
11. -OCOC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	4,12	4,48	3,85	-0,07	-0,43	+0,20
12. -Cl	4,05	4,19	3,86	0,00	-0,14	+0,19
13. -Br	4,15	4,33	4,00	-0,10	-0,28	+0,05
14. -I	4,07	4,27	4,00	-0,02	-0,22	+0,05
15. -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	3,84	4,43	4,09	+0,21	-0,38	-0,04
16. -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OH-p	3,92	4,42	4,13	+0,13	-0,37	-0,08

## Дейтерохлороформ

1. -H	4,15	4,15	4,15	0,00	0,00	0,00
2. -COOH	4,35	4,93	4,54	-0,20	-0,81	-0,39
3. -CONH <sub>2</sub>	4,25	4,71	4,40	-0,10	-0,56	-0,25
4. -CN	4,29	4,62	4,34	-0,14	-0,47	-0,19
5. -SO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	4,45	4,62	4,37	-0,30	-0,47	-0,22
6. -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	4,03	4,64	4,30	+0,12	-0,49	-0,15
7. -H <sub>2</sub> C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> FeC <sub>5</sub> H <sub>5</sub>	4,23	4,51	4,13	-0,11	-0,33	0,00

x) Химические сдвиги протонов колец по отношению к  
(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Si в  $\delta$ -шкале.

xx) Химические сдвиги протонов колец относительно сигнала  
протонов в незамененное ферроцене.

Точки, отвечающие заместителям второго типа и фенильной группе, на графике зависимости  $\frac{\delta_c}{\sigma_i}$  от  $\frac{\sigma_c^0}{\sigma_i^0}$  (рис. I) располагаются значительно ниже прямой (I).

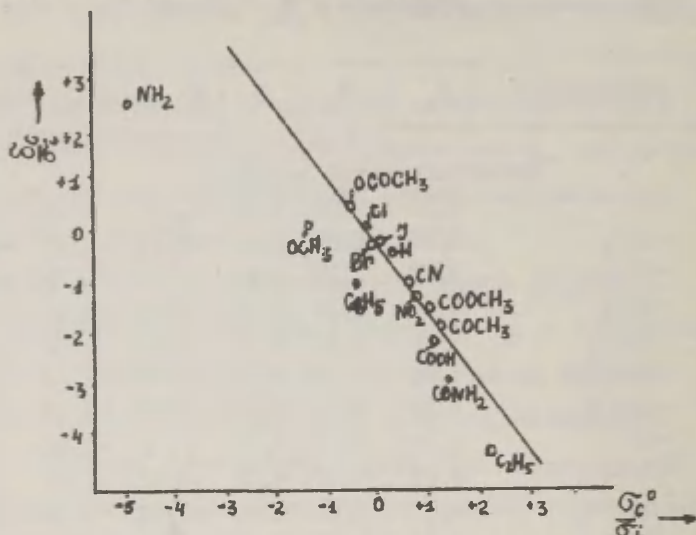


Рис. I. Графическое выражение зависимости химических сдвигов (с)-протонов замещенных колец от констант  $\sigma_i^0$  и  $\sigma_c^0$ , представленной уравнением (I).

Величины  $\sigma_c^0$ , вычисленные для электронодонорных заместителей по корреляционному уравнению (I) ( $\sigma_{c, NH_2}^0 = -0,24$ ;  $\sigma_{c, OCH_3}^0 = -0,13$ ), оказались значительно ниже соответствующих констант, найденных для тех же групп из данных по реакционной способности производных бензола ( $\sigma_{c, NH_2}^0 = -0,48$ ;  $\sigma_{c, OCH_3}^0 = -0,41$ )<sup>8)</sup> или химических сдвигов  $\nu^{19}$  в спектрах ЯМР пара-замещенных фторбензолов ( $\sigma_{c, NH_2}^0 = -0,48$ ; ; ;  $\sigma_{c, OCH_3}^0 = -0,43$ )<sup>9)</sup>. Эти результаты указывают на сущест-

венное понижение  $+C$  эффекта электронодонорных функциональных групп в производных ферроцена по сравнению с соответствующими производными бензола. К аналогичному выводу приводят и результаты исследования электронного влияния ферроценила как заместителя <sup>2,5)</sup>, а также корреляционный анализ интегральных интенсивностей карбонильных полос в ИК-спектрах гетероаннулярных замещенных эфиров ферроценкарбоновой кислоты <sup>6)</sup>. Понижение  $+C$  эффекта в ферроценильном ядре, установленное рядом независимых методов, хорошо согласуется с наличием в пятичленных ароматических кольцах ферроцена эффективного отрицательного заряда, как это теоретически показано Шусторовичем и Дяткиной <sup>10)</sup>.

Значение константы  $\sigma_c^0$  для фенильной группы, вычисленное по уравнению I, оказалось равным  $+0,02$ , что указывает на слабый  $-C$ -эффект этой группы в фенилферроцене. По данным измерений формальных окислительно-восстановительных потенциалов <sup>1)</sup> фенильная группа в фенилферроцене выступает как электроноакцепторный заместитель также в основном за счет  $-C$ -эффекта.

Рассмотрение зависимости химических сдвигов (в)-протонов от  $\sigma$ -констант заместителей в принципе менее определено по сравнению с аналогичным рассмотрением для (с)-протонов. Это связано с ростом относительного вклада влияния заместителей на экранирование "орто"-протонов, передающегося не по системе химических связей, а непосредственно через пространство. В частности, не было найдено

удовлетворительной корреляции химических сдвигов  $\tau^{19}$  ортодизамещенных фторбензолов с  $\sigma$ -константами (в том числе  $\sigma_{\text{орто}}$  и стерическими постоянными  $E_s$ )<sup>9)</sup>. Тем не менее, учитывая тот факт, что средние расстояния между заместителями и соседними атомами водорода в молекуле фуроцена несколько увеличены по сравнению с соответствующими орто-дизамещенными бензолами, мы сочли возможным рассмотреть зависимость химических сдвигов (в)-протонов от констант  $\sigma_i$  и  $\sigma_c^0$ . Построение графической зависимости величин  $\frac{\delta_B}{\sigma_i}$  от  $\frac{\sigma_c^0}{\sigma_i}$  (рис. 2) показало наличие удовлетворительной корреляции.

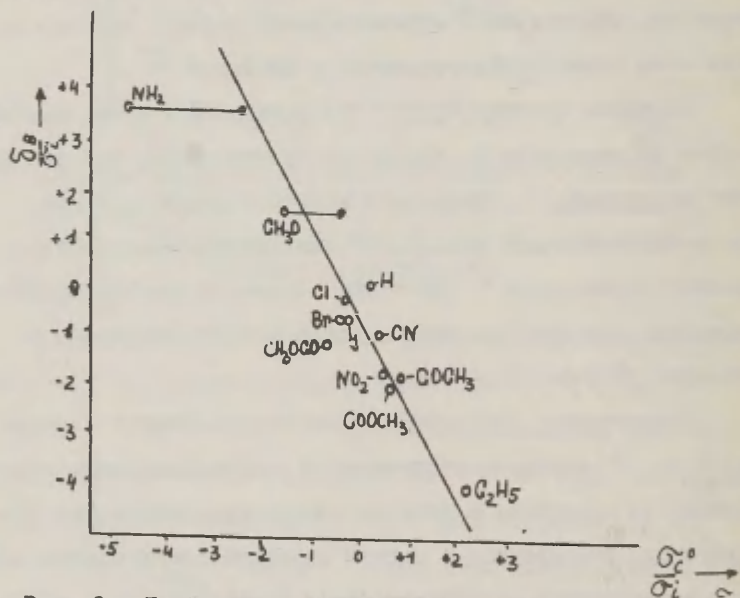


Рис. 2. Графическое выражение зависимости величин  $\frac{\delta_B}{\sigma_i}$  от  $\frac{\sigma_c^0}{\sigma_i}$ .  
 - точки, отвечающие значениям констант  $\sigma_c^0$ , вычисленным по уравнению (I).

Для всех заместителей <sup>x)</sup>, за исключением  $\text{CH}_3\text{O}-$  и  $\text{CH}_3\text{OCO}-$  групп, метод наименьших квадратов приводит к уравнению:

$$\delta_{\text{в}}^{\circ} = 1,62 \sigma_{\text{с}}^{\circ} - 1,07 \sigma_{\text{л}}^{\circ} + 0,02 \quad n=10 \quad (2)$$

с коэффициентом множественной корреляции 0,93 и средне-квадратичным отклонением 0,07.

Из уравнения (2) следует, что влияние полярного сопряжения заместителей на экранирование (в)-протонов замещенного кольца так же как и (с)-протонов, является преобладающим:  $\rho_{\text{с}}^{\circ} : \rho_{\text{л}}^{\circ} = 1,51$ . Вместе с тем, относительный вклад индукционного эффекта в химические сдвиги (в)-протонов, как этого и следовало ожидать, резко возрастает:

$$\frac{\rho_{\text{л}}^{\circ}}{\rho_{\text{с}}^{\circ}} : \frac{\rho_{\text{л}}^{\circ}}{\rho_{\text{с}}^{\circ}} \approx 4.$$

Анализ химических сдвигов протонов незамещенного кольца показал, что для всех исследованных в работе заместителей, за исключением фенильной группы, наблюдается удовлетворительная линейная зависимость этих величин от констант  $\sigma_{\text{л}}^{\circ}$  и  $\sigma_{\text{с}}^{\circ}$  по уравнению:

$$\delta_{\text{о}}^{\circ} = -0,21 \sigma_{\text{с}}^{\circ} - 0,39 \sigma_{\text{л}}^{\circ} + 0,08 \quad n=12 \quad (3)$$

Коэффициент множественной корреляции 0,92, средне-квадратичное отклонение 0,04. Следовательно, влияние заместителей на экранирование протонов незамещенного кольца по характеру является преимущественно индукционным ( $\rho_{\text{л}}^{\circ} : \rho_{\text{с}}^{\circ} = 1,9$ ). Эти результаты согласуются с исследованиями формаль-

---

<sup>x)</sup> В расчет корреляционного уравнения (2) мы включили  $\text{NH}_2$ -группы, приняв для нее значение  $\sigma_{\text{с}}^{\circ}$ , вычисленное по уравнению (1).

ных окислительно-восстановительных потенциалов моно- и гетероаннулярных дизамещенных ферроценов <sup>1)</sup> и констант диссоциации гетероаннулярных замещенных ферроценкарбоновых кислот <sup>4)</sup>. Вместе с тем, вклад эффекта сопряжения заместителей с пятичленным ароматическим кольцом в суммарное электронное влияние на экранирование протонов незамещенного кольца оказался вполне ощутимым для того, чтобы его следовало учитывать. Необходимость такого учета наглядно иллюстрируется сравнением графиков, приведенных на рисунках 3 и 4.

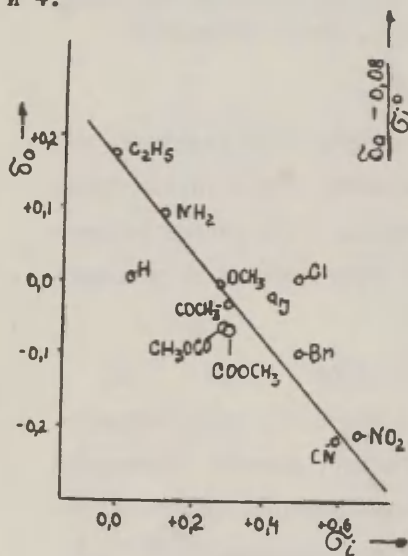


Рис.3. Зависимость величин от индукционных констант заместителей  $\sigma_I$ .

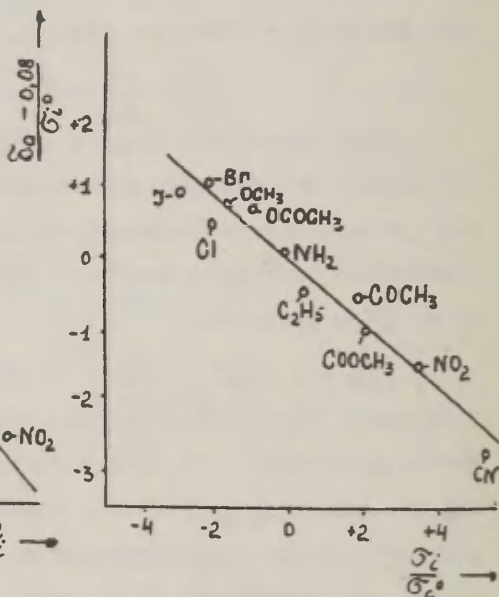


Рис.4. Графическое выражение зависимости, представленной уравнением (3).



Таким образом, анализ спектров ПМР позволяет заключить, что внутрикольцевые электронные эффекты заместителей в производных ферроцена сходны с аналогичными эффектами в фепильном ядре и состоят, в основном, из индукционного эффекта и эффекта сопряжения. Существенное отличие производных ферроцена заключается в понижении  $+C$  эффекта электронодонорных заместителей.

Исходя из влияния различных функциональных групп на экранирование протонов замещенного кольца, можно предполагать, что изменение реакционной способности атомов водорода в 2,5- и 3,4-положениях под влиянием заместителей первого ( $-J$ ,  $-C$ ) и второго ( $+J$ ,  $+C$ ) типов должно быть довольно близким, тогда как в соединениях с заместителями третьего типа ( $-J$ ,  $+C$ ) можно ожидать заметных различий в реакционной способности этих положений кольца.

Влияние заместителей, передающееся из одного пятичленного ароматического кольца молекулы ферроцена в другое кольцо существенно понижено и состоит преимущественно из индукционного эффекта и в слабой степени из эффекта сопряжения. Способность ароматической системы ферроцена к передаче, по крайней мере, слабых межкольцевых эффектов сопряжения через  $\pi$ - ( $e_{1g}$ ,  $e_{1u}$ ) и  $\Delta$ - ( $e_{2g}$ ) связи металл-кольцо представляет вполне вероятной.

Корреляционные зависимости (I-3), найденные для химических сдвигов протонов колец в производных ферроцена, могут быть использованы в дальнейшем для приближенной оценки индукционных эффектов и эффектов сопряжения тех заместителей, для которых константы  $G_i$  и  $G_c^0$  еще неиз-



вестны.

Спектры ПМР исследованных соединений измерены в 10%-ных растворах в  $\text{CCl}_4$  или  $\text{CFCl}_3$  на спектрометре ЯМР  $\text{JMMС-30}$  с рабочей частотой 60 Мгц.

### Литература

1. С.П.Губин, Э.Г.Перевалова, ДАН, 143, 1351, 1962;  
Э.Г.Перевалова, С.П.Губин, С.А.Смирнова, А.Н.Несмеянов, ДАН, 155, 857, 1964.
2. Г.Г.Дворянцева, Ю.Н.Шейнкер, Известия АН СССР, ОХН, 1963, 924; Г.Г.Дворянцева, М.И.Стручкова, Ю.Н.Шейнкер, ДАН, 152, 617, 1963.
3. М.Н.Нефедова, В.Н.Сеткина, Э.Г.Перевалова, Д.Н.Курсанов, А.Н.Несмеянов. Реакционная способность органических соединений, т. , вып.3, стр. 69, Тарту, 1965.
4. С.П.Губин, К.И.Грандберг, Э.Г.Перевалова, А.Н.Несмеянов, ДАН, 159, 1075, 1964.
5. Э.Г.Перевалова, К.И.Грандберг, Н.А.Жарикова, С.П.Губин, А.Н.Несмеянов, Известия АН СССР, сер.хим., 1966, в печати; *A.N. Nesmeyanov, E. G. Perevalova, S.P. Gubin, K. I. Grandberg, A. G. Kovlovskij, Tetrahedron Letters*, 1966, в печати.
6. А.Н.Несмеянов, Г.Г.Дворянцева, М.И.Стручкова, Ю.Н.Шейнкер, К.И.Грандберг, С.П.Губин, ДАН, в печати.
7. Г.Г.Дворянцева, С.Л.Портнова, К.И.Грандберг, С.П.Губин, Ю.Н.Шейнкер, ДАН, 160, 1075, 1965.
8. В.А.Пальм, Усп.химии, 30, 1069, 1961.
9. *R.W. Taft, Jr., R. Price, J. R. Fox, J.C. Lewis, K. K. Anderson, J. F. Davis, J. Am. Chem. Soc.*, 85, 709, 1963; 85, 3143, 1963.
10. Е.М.Шусторович, М.Е.Дяткина, Х.структ.хим., 3, 345, 1932.

The Correlation Analysis of the Chemical Shifts  
for Protons of the Cyclopentadienyle in the PMR  
Spectrums of Monosubstituted Ferrocenes.

G.G.Dvorjantseva, J.N.Sheinker, S.P.Gubin

The All-Union Chemical-Pharmaceutical Institute  
Institute of Elementorganic Compounds  
Academi of Science U.S.S.R., Moscow

Received July 23, 1966

S U M M A R Y

The chemical shifts of PMR for several substituted ferrocenes in  $\text{CCl}_4$  and  $\text{DCCl}_3$  have been measured (see Table 1 in Russian text, subscripts a, b and c refer to the singlet for thr protons of unsubstituted cycle and to twoo triplets for protons in substituted cycle, respectively; by H and  $\delta$  the shifts are denoted when  $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$  and unsubstituted ferrocene as reference compounds are used, respectively ). The correlations of the PMR chemical shifts obtained with resonance and inductive substituent constants have been discussed ( see eqs. 1 - 3 and Figs. 1 - 4 in Russian text).

# ДИФФЕРЕНЦИРОВАНИЕ СИЛЫ КАРБОКИСЛОТ ПРИ ДЕЙСТВИИ ДИМЕТИЛ- СУЛЬФОКСИДА

А.И.Шатенштейн, И.О.Шапиро, И.А.Романский,  
Г.Г.Исаева, Е.А.Яковлева

(Физико-химический Институт имени Д.Н.Карпова. Москва)

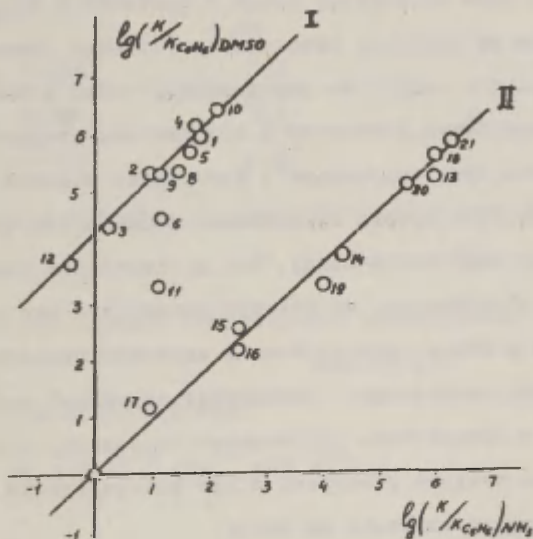
Поступило 29 июля 1966 г.

Вывод теории Бренстеда о постоянстве относительной силы однотипно заряженных кислот независимо от растворителя не соблюдается, если свойства растворителей существенно различаются<sup>1</sup>. Тогда линейная зависимость между значениями  $\Delta pK_a$  сохраняется лишь в пределах ряда кислот, близких по строению. Н.А.Измайлов<sup>2</sup> объяснил дифференцирующее действие растворителей неодинаковым характером сольватации в них кислот разного строения.

Кислотность СН-связей органических веществ (карбо-кислот) удается определять, измеряя скорости протофильного изотопного обмена водорода<sup>3</sup>. Исследования, выполненные в жидком аммиаке<sup>4</sup>, дали широкую картину относительной кислотности углеводов и их производных, которая полностью воспроизвелась при переходе к растворам в циклогексиламине (ЦГА)<sup>5</sup>. Случаи резкого отклонения обнаружили<sup>6,7</sup>, когда стали изучать протофильный водородный обмен в диметилсульфоксиде (ДМСО). Например, константы скорости обмена водорода ( $k$ ) алифатических и ароматических СН-связей толуола при водородном обмене как с  $NH_3$ , так и с ЦГА различаются на два порядка, а в ДМСО различия достигают шести порядков.

Работа поставлена с целью изучения дифференцирования силы карбокислот при действии ДМСО. Сравниваются скорости водородного обмена в  $\text{CH}_3$ -группах толуола, изомеров метилового эфира крезолы, изомеров ксилола, метилнафталина и диметилнафталина, в алкильных группах алкилбензолов, в пентене, в алкилтиогруппах тиафенетолы, тиаанизолы и его метоксипроизводных и в орто-положениях кольца серии замещенных бензолов, когда растворителями являются  $\text{NH}_3$ , ЦГА и ДМСО.

В табл. I и 2 приводятся средние величины констант скорости, определенных с точностью 10-15%. Табл. 3 содержит значения отношений  $k/k_{\text{C}_6\text{H}_5\text{D}}$  в  $\text{NH}_3$ , ЦГА и ДМСО, вычисленные по нашим данным и по 4, 5, 7-12. На рис. I по осям отложены  $\lg(k/k_{\text{C}_6\text{H}_5\text{D}})_{\text{ДМСО}}$  против



$\lg(k/k_{\text{C}_6\text{H}_5\text{D}})_{\text{NH}_3}$ . Точки для обмена дейтерия в алкильных группах (кроме п-ксилола и метилового эфира п-крезола) и для олефина находятся на прямой I, а точки для обмена дейтерия в кольце и в алкилгруппах ложатся на прямую II. Эти прямые параллельны, угол их наклона к оси абсцисс близок к  $45^\circ$ .

Замена протонных растворителей (воды, метанола) на ДМСО вызывает также дифференцирование силы обычных кислот (галогеноводородных, карбоновых, производных фенола и др.), выраженной величиной константы ионизации<sup>13,14</sup>. Согласно Паркеру причина дифференцирующего эффекта состоит в том, что состояние кислотно-основного равновесия ( $\text{HA} + \text{B}^- \rightleftharpoons \text{HB} + \text{A}^-$ ), в котором участвуют два основания ( $\text{B}^-$  и  $\text{A}^-$ ), определяется способностью растворителя сольватировать анионы путем образования с ними водородной связи и прочностью такой связи с каждым из анионов, зависящей от степени локализации отрицательного заряда на определенном атоме аниона.

Между константами ионизации и константами скорости ионизации существует корреляция<sup>3</sup>. Это служит основой применения кинетического метода определения кислотности карбоновых кислот. Однако надо иметь в виду, что в отличие от термодинамической кислотности, на которую влияют условия сольватации молекул и ионов, участвующих в кислотно-основном равновесии, при кинетических измерениях серьезную роль может играть и сольватация переходного состояния. Это обстоятельство следует учитывать и при интерпретации результатов, представленных на рис. I.

Таблица I

Константы скорости дейтерообмена ( $k \cdot 10^5 \text{ сек}^{-1}$ ) пропиз-  
водных бензола<sup>x)</sup> в ДМСО ( $C_{\text{трет.}C_4H_9OK} = 0,4-0,7 \text{ н.}$ )<sup>xx)</sup>

Заместители	25°	50°	75°	120°
1-F, 2-D	-	20	-	-
1-OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , 2-D	-	1,1	12	-
1-ОСН <sub>3</sub> , 2-D	-	-	0,73	41
1-SCН <sub>3</sub> , 2-D	-	-	0,27	15
xxx)	-	-	-	1,6
SCD <sub>3</sub>	6,3	82	-	
SCD <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	0,037	0,37	4,1	
1-SCD <sub>3</sub> , 2-ОСН <sub>3</sub>	2,1			
1-SCD <sub>3</sub> , 3-ОСН <sub>3</sub>	11			
CD <sub>3</sub> <sup>xxxx)</sup>	32			
1-CD <sub>3</sub> , 2-ОСН <sub>3</sub>	6,4			
1-CD <sub>3</sub> , 3-ОСН <sub>3</sub>	9,3			
1-CD <sub>3</sub> , 4-ОСН <sub>3</sub>	0,06			

x) Для C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>D при 120°  $k = 1 \cdot 10^{-6}$

xx) В этой области концентраций катализатора скорость  
реакции не зависит от  $C_{\text{трет.}C_4H_9OK}^8$ .

xxx)  $\alpha$ -Дейтеронафталин.

xxxx)  $k = 2 \cdot 10^{-3} \text{ сек}^{-1}$  при 45°.

Таблица 2

Опыты по обмену метилпроизводных нафталина х)

Заместители	$2\text{CH}_3$	$1\text{CH}_3$	$1,4(\text{CH}_3)_2$	$1,5(\text{CH}_3)_2$	$1,8(\text{CH}_3)_2$	$2,3(\text{CH}_3)_2$	$2,6(\text{CH}_3)_2$	$2,7(\text{CH}_3)_2$
$k_1 \cdot 10^5$	11	10	2,9	10	5,5	13	3,4	7,9
$k_2 \cdot 10^6$	4,4	7,1	1,3	6,3	4,5	3,3	0,9	2,4
$r_1$	1	0,9	0,3	0,9	0,5	1,2	0,3	0,7
$r_2$	1	1,6	0,3	1,4	1,0	0,8	0,2	0,6

х)

$k_1$  и  $r_1$  относятся к опытам, выполненным с 0,6н. раствором трет. $\text{C}_4\text{H}_9\text{OLi}$  в дейтерированном ДМСО при  $50^\circ$ .

$k_2$  и  $r_2$  относятся к опытам, выполненным с 0,8н. раствором трет. $\text{C}_4\text{H}_9\text{OK}$  в смеси равных объемов трет. $\text{C}_4\text{H}_9\text{OD}$  и  $\text{CH}_3\text{OC}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_4\text{OCH}_3$  (диглима) при  $100^\circ$ .

Величины  $r_1$  и  $r_2$  выражены по отношению к константе скорости дейтерообмена  $2\text{-CH}_3$ -нафталина в каждом из растворов.



Таблица 3

Сравнение относительных скоростей обмена дейтерия  
в производных бензола с разными растворителями

№/№ :	Заместители :	$k/k_{C_6H_5CD_3}$ х)		
		$NH_3$ :	$C_6H_{11}NH_2$ :	$(CH_3)_2SO$
I	$CD_3$	1,00	1,00	1,00
2	$CD_2CH_3$	0,14	0,12	0,22
3	$CD(CH_3)_2$	0,029	0,0079	0,023
4	1,2- $(CD_3)_2$	0,97	0,60	1,4
5	1,3- $(CD_3)_2$	0,70	0,60	0,51
6	1,4- $(CD_3)_2$	0,23	0,31	0,033
7	1- $CD_3$ ; 4-1- $C_3H_7$	-	0,29	0,023
8	1,2,3- $(CD_3)_3$	0,44	-	0,22
9	1- $CD_3$ , 2- $OCH_3$	0,2	-	0,2
10	1- $CD_3$ , 3- $OCH_3$	2,0	2,1	2,9
11	1- $CD_3$ , 4- $OCH_3$	0,2	0,091	0,002
12	хх)	0,006	-	0,005

х)  $k_{C_6H_5CD_3}/k_{C_6H_5D}$  равны: 70 для  $NH_3$  ; 100 для  $C_6H_{11}NH_2$   
10<sup>6</sup> для  $(CH_3)_2SO$ .

хх) Пентен=I .

$k/k_{C_6H_5D}$				
I3	1-D, 2-F	$10^6$	-	$2 \cdot 10^5$
I4	1-D, 2-OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	$2 \cdot 10^4$	-	$7 \cdot 10^3$
I5	1-D, 2-OCH <sub>3</sub>	$5 \cdot 10^2$	-	$4 \cdot 10^2$
I6	1-D, 2-SCH <sub>3</sub>	$3,5 \cdot 10^2$	-	$1,5 \cdot 10^2$
I7	xxx)	9,5	6,5	I6
I8	SCD <sub>3</sub>	$10^6$	-	$5 \cdot 10^5$
I9	SCD <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	$10^4$	-	$2,5 \cdot 10^3$
20	1-SCD <sub>3</sub> , 2-OCH <sub>3</sub>	$3 \cdot 10^5$	-	$1,5 \cdot 10^5$
21	1-SCD <sub>3</sub> , 3-OCH <sub>3</sub>	$2 \cdot 10^6$	-	$8,5 \cdot 10^5$

xxx)  $\alpha$ -Дейтеронафталин.

Изучение кинетических изотопных эффектов<sup>I5</sup> привело к заключению, что в переходном состоянии реакции протофильного водородного обмена СН-связь очень сильно поляризуется вплоть до разрыва с образованием карбаниона. Сольватация такого переходного состояния обусловлена, в частности, возможностью взаимодействия молекул растворителя с отрицательно заряженным атомом углерода карбаниона.

Апротонный дииолярный растворитель (ДМСО) еще менее, чем протофильный растворитель (NH<sub>3</sub>) склонен к участию в образовании водородной связи, но ДМСО может взаимодействовать с карбанионом, так как атом серы в молекуле ДМСО заряжен положительно<sup>I6</sup>. Следовательно, при перемене растворителя появляются новые возможности сольватации переходного состояния. Их реализация зависит от структур-

ных особенностей карбаниона, в частности, обеспечивающих ту или иную степень локализации отрицательного заряда на атоме углерода.

Теплота сольватации основного состояния вещества (например, толуола) с изотопной меткой в заместителе или в кольце, естественно одна и та же. Поэтому различия в величинах энергий активации ( $\Delta E$ ) допустимо отнести за счет того, что энергии сольватации соответствующих переходных состояний неодинаковы. При водородном обмене бензола и  $\text{CH}_3$ -группы толуола с раствором  $\text{KNH}_2$  в  $\text{NH}_3^{12,17}$  величины  $E$  практически одинаковы: 15,8 и 16,2 ккал/моль. По предварительным данным энергии активации реакций дейтерирования раствором трет. $\text{C}_4\text{H}_9\text{OK}$  в ДМСО веществ  $E$  14, 16, 18 и 19, точки для которых лежат на прямой П рис. I, находятся в пределах 20–22 ккал/моль, тогда как для метильной группы толуола получена меньшая величина  $E = 17,5$  ккал/моль. Шризгейм<sup>8</sup> для обмена на тритий водорода в алкильных группах толуола и этилбензола нашел близкое значение  $E = 18$  ккал/моль.

Различия в значениях  $E$  не соответствуют большому дифференцирующему эффекту, но тенденция в их изменении согласуется с предположением о неодинаковой сольватации переходных состояний. Несомненно, важную роль могут играть и другие факторы, например, пространственный (ср. <sup>18,19</sup>), но их вклад не легко оценить, так как пока очень мало известно не только о детальном строении переходных состояний, но даже о физико-химических свойствах изучаемых систем.

Нельзя сбрасывать со счета и специфическую сольватацию молекул карбокислот. Известны факты, свидетельствующие о том, что тонкие отличия в строении молекул карбокислот сильно отражаются на дифференцирующем эффекте растворителя. Например, Шризгейм<sup>8</sup> отметил аномально низкую кислотность в ДМСО  $\text{CH}_3$ -групп, если в пара-положении находится вторая алкильная группа (п-ксилол, п-цимол, п-трет.бутилтолуол). То же явление выражено в еще более резкой форме, когда в пара-положении к  $\text{CH}_3$ -группе находится  $\text{OCH}_3$ -группа (табл. I, рис. I), но отсутствует в случае I,4-диметилнафталина (табл. 2).

Возможны иные подходы к объяснению дифференцирующего действия ДМСО на силу карбокислот. Например, Стрейтвизер<sup>7</sup> предположил, что при водородном обмене в ДМСО замедлен процесс перехода протона к карбаниону, возникшему в переходном состоянии, причем степень торможения различна для бензильного положения толуола и для кольца.

Возникает вопрос, в каких случаях допустимо применять кинетические измерения в ДМСО при определении кислотности и когда следует ожидать искажения результатов? Например, ароматичность пятичленных гетероциклов (тиофена, селенофена) приближает условия протофильного замещения водорода в них к таковым для бензольного кольца. Действительно, соотношение факторов парциальной скорости обмена изомеров монодейтеротолуола и метилированного в соответствующих положениях 2-дейтеротиофена оказались очень близкими, хотя в первом случае обменную реакцию проводили в  $\text{NH}_3$ <sup>4</sup>, а во втором — в ДМСО<sup>20</sup>. Далее В.И. Раннева в нашей

лаборатории показала, что относительная реакционная способность определенных мест в кольцах тиафена и селенофена и в их метилпроизводных, установленная измерениями скоростей дейтерообмена с раствором трет. $C_4H_9OK$  в смеси трет.бутанола с диглимом, очень близка к той, которая определена в ДМСО. С другой стороны, из сопоставления данных, полученных в тех же растворителях для водородного обмена в кольцах пятичленных гетероциклов и для обмена водорода в метильных группах гомологов нафталина (табл.2) следует, что соответствующие точки ложатся на две разные прямые, как и на рис.1 для метильных групп и бензольных колец.

Приносим благодарность М.И.Аршиновой и И.С.Темновой за помощь в работе, Е.А.Гвоздевой и Д.И.Ранневой – за предоставление препаратов, содержащих дейтерий в заданном положении молекулы.

#### Литература

1. А.И.Шатенштейн. Теории кислот и оснований, М. 1949.
2. Н.А.Измайлов. Электрохимия растворов. Харьков 1959.
3. А.И.Шатенштейн. Изотопный обмен и замещение водорода в органических соединениях.
4. А.И.Шатенштейн. *Advances in Physical Organic Chemistry*. Ed. V. Gold. Vol.1, 1963.
5. A. Streitwieser, R.G. Lawler. *J. Am. Chem. Soc.* 87, 5388, 5399 (1965).
6. А.И.Шатенштейн, И.О.Шапиро, Ф.С.Якушин, Г.Г.Исаева, Д.И.Раннева. Кинетика и Катализ, 5, 752 (1964).

7. A.Streitwieser, H.F.Koch. J. Am. Chem. Soc. 86, 404 (1964).
8. J.E.Hoffmann, R.J.Muller, A.Schrisheim. J. Am. Chem.Soc. 85, 3000 3002 (1963).
9. А.И.Шатенштейн, Г.Г.Исаева, М.И.Аршинова, Е.А.Яковлева, ХОХ 36, 627 (1966).
10. А.И.Шатенштейн, Е.А.Гвоздева. Теор. Экспер. Хим. I, 352 (1965).
11. A.Streitwieser, D.E. van Sickle. J. Am. Chem. Soc. 84, 249 (1962).
12. А.И.Шатенштейн, Е.А.Израилович, ЖФХ 32, 2711 (1958).
13. B.W.Clare, D.Cook, B.C.F.Ко, I.C.Мас, A.J.Parker. J. Am. Chem. Soc. 88, 1911 (1966).
14. J.M.Kolthoff, T.B.Reddy. Inorg. Chem. 1, 189 (1962).
15. А.И.Шатенштейн, Ф.С.Якушин, М.И.Аршинова, Е.А.Яковлева. Кинетика и Катализ, 5, 1000 (1964).
16. C.Price, S.Oae. Sulfur Bonding. p. 131, 1962.
17. А.И.Шатенштейн, Е.А.Израилович. ЖФХ 28, 3 (1954).
18. А.И.Шатенштейн, Э.С.Петров. Успехи химии (в печати).
19. D.J.Cram. Fundamentals of Carbanion Chemistry. 1965.
20. А.И.Шатенштейн, А.Г.Камрад, И.О.Шапиро, В.И.Раннева, Е.Н.Звягинцева. ДАН СССР 168, 364 (1960).



# Differentiating Effect of Dimethylsulfoxyde on the Acidity of Hydrocarbons

A.I.Shatenstein, I.O.Shapiro, I.A.Romanovsky,  
G.G.Issayeva, E.A.Yakovleva

L.Y.Karpov Physicochemical Institute, Moscow

Received July 29, 1966.

## S u m m a r y

The aim of this study has been the examination of the differentiating effect of dimethylsulfoxyde (DMSO) on the relative acidity of C-H bond (carbonacids). Rate constants  $k$  ( $\text{sec}^{-1}$ ) of hydrogen exchange in  $-\text{CH}_3$  groups of following compounds have been compared with each other: toluene, methyl ethers of cresols, isomers of xylene, methylnaphtalene and dimethylnaphtalene. The rate constants  $k$  ( $\text{sec}^{-1}$ ) for the same reaction in the cases of pentahe, for the exchange in alkyl groups alkylbenzene and in its methoxy derivatives as well as for the exchange in o-position of substituted benzenes have been also taken into consideration. These rate constants have been obtained in liquid ammonia, cyclohexylamine and DMSO.

The average values of  $k$  with probable errors about 10 - 15% are listed in Table 1 and 2. In Table 1 the respective  $k$  values for derivatives of benzene obtained in DMSO are collected. In Table 2 the data ( $k$  and  $f$ ) obtained are presented in the following conditions a) in DMSO, at  $50^\circ\text{C}$ ,  $C_{\text{t.C}_4\text{H}_9\text{OLd}} = 0,6 \text{ N}$ , b) in a mixture of  $\text{t.C}_4\text{H}_9\text{OD}$  and  $\text{CH}_3\text{OC}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_4\text{OCH}_3$  (1:1 vol.), at  $100^\circ\text{C}$ ,  $C_{\text{t.C}_4\text{H}_9\text{OK}} = 0,8 \text{ N}$ . The  $f_1$  and  $f_2$  are the ratios of



the rate constants of exchange reactions for given compounds to the hydrogen exchange rate constant for  $-\text{CH}_3$  group in 2 $\text{CH}_3$ -naphtalene in conditions a and b respectively. In Table 3 the relative hydrogen exchange rates for derivatives of benzene with different solvents are compared with each other (as standard are taken  $k_{\text{C}_6\text{H}_5\text{CD}_3}$  or  $k_{\text{C}_6\text{H}_5\text{D}}$ ). The plots of  $\lg(k/k_{\text{C}_6\text{H}_5\text{D}})$   $\lg(k/k_{\text{C}_6\text{H}_5\text{D}})$  DMSO vs.  $\lg(k/k_{\text{C}_6\text{H}_5\text{D}})_{\text{NH}_3}$  are presented in Fig.1. The points for alkyl groups lie on a straight line 1. The points for alkylthio groups and benzene ring lie on a straight line 2. The numbers at points in Fig.1 correspond to those in Table 1.

ВЛИЯНИЕ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ НА ТЕПЛОВОЙ ЭФФЕКТ РЕАКЦИИ  
ХЛОРСОДЕРЖАЩИХ СИММЕТРИЧНЫХ ТРИАЗИНОВ С ДИЭТИЛАМИНОМ

А.С.ЭСТРИН, Е.Г.БОЧИЛИН, И.М.ДОЛГОПОЛЬСКИЙ

Всесоюзный научно-исследовательский институт  
синтетического каучука имени академика С.В.Лебедева  
(ВНИИСК)

Ленинград, Л-35, Гапсальская, 18.

Поступило: 2 августа 1966 г.

Широко известно применение уравнений Гаммета для расчета констант скорости химических реакций и констант диссоциации органических соединений и связь постоянных Гаммета со многими физико-химическими свойствами веществ (дипольным моментом, потенциалом полуволны полярографического восстановления, потенциалом ионизации, спектральными характеристиками и т.д. (1,2).

Несомненно большого внимания заслуживает вопрос о связи тепловых эффектов реакции с константами Гаммета заместителей в реагентах. Установление зависимости  $\Delta H_{\text{реакц}}$  с константами Гаммета, например, вида  $\Delta H_1 = \Delta H_2 + \rho(G_1 - G_2)$  позволит рассчитывать теплоты многих реакций и связать уже накопленные или полученные в будущем термодинамические закономерности (3) с обширными кинетическими данными. Нетрудно показать, что установление линейной связи между тепловым эффектом реакции и величинами констант Гаммета заместителей есть одновременное признание применимости правила Поляни, которому подчи-

няется широкий круг радикальных реакций (4).

Важное исследование в этой области выполнено А.Е.Шиловым и Венкатараманом (5); связавшими тепловой эффект реакции бензоилирования замещенных анидинов с константами Гаммета заместителей и энергиями активации уравнением типа Поляни.

Показано, что теплоты нейтрализации первичных алифатических аминов трихлоруксусной кислотой (6) и замещенных анидинов бромисто-водородной кислотой (7) являются линейной функцией констант Гаммета-Тафта.

Определение характеристик заместителей типа констант Гаммета с помощью теплот реакции имеет ряд особенностей по сравнению с другими методами определения таких констант:

1. Истинный тепловой эффект реакции не зависит от растворителя, если учесть разность теплот растворения исходных и конечных продуктов, абстрагируясь от различий в сольватации, диссоциации или ассоциации, в то время как отношение скоростей реакций может меняться при перемене растворителя. В этом отношении термохимический способ дает такой же свободный от влияния сольватации результат, что и исследование кинетики в газовой фазе (8).

2. В ряде случаев при невозможности или сложности по каким-либо причинам выполнения кинетического исследования влияния заместителей (очень быстрые или медленные реакции,

---

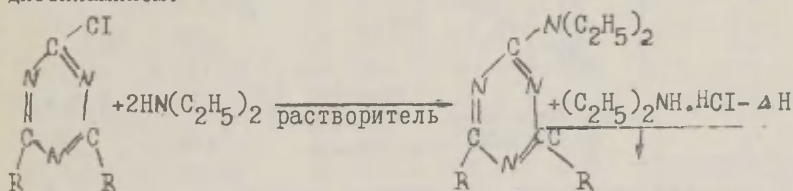
Это разность для реакций замещения органических веществ обычно незначительна.

протекание побочных процессов и так далее) ценную информацию о таком влиянии можно получить из теплот реакции.

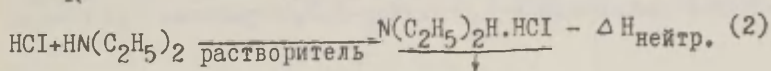
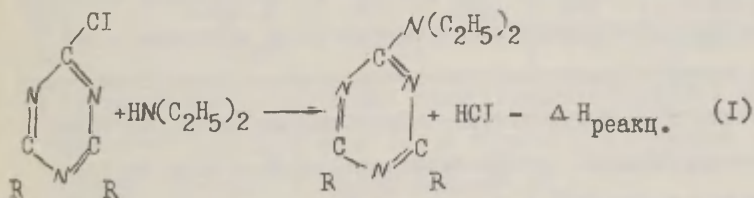
3. Изменение теплот реакции под влиянием заместителей более непосредственно, чем кинетические данные, можно связать с прочностью связи и ее порядком, со спектроскопическими и квантовохимическими расчетами.

Совместное рассмотрение характеристик заместителей, полученных кинетическим химическим и термохимическим способами, позволит всесторонне обсудить эффект заместителя, вскрыть новые аспекты в электронном влиянии заместителей.

С целью изучения влияния заместителей в триазиновом кольце на теплоту реакции определялся непосредственно тепловой эффект реакции хлорсодержащих 1,3,5-триазинов с диэтиламино:



Экспериментально измеряемая величина  $\Delta H$  включает в себя тепловой эффект двух реакций:



Отсюда  $\Delta H_{\text{реакц.}}$  можно вычислить как разность  $\Delta H$  и  $\Delta H_{\text{нейтр.}}$ , определив  $\Delta H_{\text{нейтр.}}$  отдельно.

Полученные результаты представлены в таблице I.

$\Delta H$  реакции замещения атома хлора на диэтиламиногруппу при  $25^{\circ}$  у изученных сим. триазинов находится в пределах от  $-27,8$  до  $-15,6$   $\frac{\text{ккал}}{\text{г-моль}}$  и закономерно зависит от природы заместителей. Скорость реакции во всех отмеченных случаях изменяется симбатно с изменением теплового эффекта (рисунок I, таблица I).

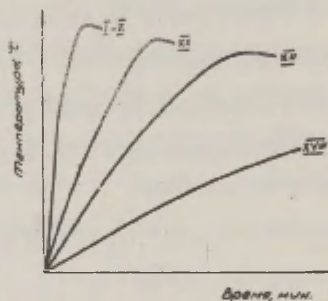


Рис.1 Термограмма калориметрического опыта.  
Возле кривой - номер соединения.

Чем больше электрона-акцепторные свойства заместителей у триазина, тем больше экзотермический эффект при его реакции с нуклеофильным агентом - диэтиламином. Такой вывод вытекает как из факта уменьшения экзотермичности по мере замещения атомов хлора на менее электроотрицательные заместители; так и из степени этого уменьшения. Фторалкильный радикал более электроотрицателен, чем алкоксильный, поэтому -  $\Delta H_{\text{реакц.}}$  2-пентафторпропилокси-4,6-дихлор-1,3,5-триазина (П) больше,

Таблица I

Теплоты реакций 2-R,4-R,6-хлор-1,3,5-триазинов с диэтил-  
амином

Заместители в триазиновом кольце		Номер соединения	$\Delta H$ реакц. ккал г-моль	Продолжительность подъема температуры, мин. а)	Свойства синтезированных триазинов в)	
R	R'				$d_4^{20}$	$n_D^{20}$
Cl	Cl	I	27,9	I	-	-
Cl	$OCH_2C_2F_5$	II	26,4	"	I,6465	I,4358
Cl	$OC_6H_5$	III	26,0	"	-	-
Cl	$OCH_3$	IV	25,2	"	-	-
Cl	$C_2H_4CF_3$	V	25,2	"	-	-
Cl	$SC_4H_9$ -изо	VI	25,1	"	I,3086	I,5620
Cl	$C_6H_5$	VII	24,9	"	-	-
Cl	$OC_4H_9$	VIII	24,6	"	I,2816	I,5076
Cl	$C_4H_9$	IX	24,0	"	-	-
Cl	$NHC_6H_5$	X	22,5	I	-	-
Cl	$NH_2$	XI а)	20,6	2-3	-	-
Cl	$N(C_2H_5)_2$	XII	18,6	5-6	-	-
$OCH_2C_2F_5$	$OCH_2C_2F_5$	XIII	23,6	I	I,6548	I,3900
$OC_6H_5$	$OC_6H_5$	XIV	22,6	I,5	-	-
$SC_4H_9$	$SC_4H_9$	XV	20,5	4-5	I,1605	I,5683
$SC_4H_9$ -изо	$SC_4H_9$ -изо	XVI	20,4	4-5	I,1568	I,5640
$OC_4H_9$	$OC_4H_9$	XVII	19,4	15	I,1205	I,4875
$C_4H_9$	$C_4H_9$	XVIII	15,6	20	-	-
$C_4H_9$	$OCH_2C_2F_5$	XIX	20,6	2-3	I,3448	I,4274
$OC_4H_9$	$OCH_2C_2F_5$	XX	21,5	2-3	I,3884	I,4292

а) по термограмме при равных концентрациях реагентов во всех случаях, б) вещество XI мало растворимо в бензоле, определение  $\Delta H$  производилось в диоксане, в) указаны свойства впервые полученных соединений, в других случаях константы совпадали с литературными<sup>9,10</sup>.



чем  $-\Delta H_{\text{реакц.}}$  2-бутоксид-4,6-дихлор-1,3,5-триазина (УШ), и  $-\Delta H_{\text{реакц.}}$  2,4-бис(пентафторпропилокси)-6-хлор-1,3,5-триазина (ХШ) больше  $-\Delta H_{\text{реакц.}}$  2,4-бис-бутоксид-6-хлор-1,3,5-триазина (ХУ, П); и далее,  $-\Delta H_{\text{реакц.}}$  соединения ХШ больше  $-\Delta H_{\text{реакц.}}$  соединения ХХ.

Аналогично, экзотермичность реакции триазинов с фенокси-заместителями (соединения Ш и ХІУ) больше, чем у алкокситриазинов (соединения УШ и ХУП соответственно), но меньше, чем у фторалкокситриазинов (соединения П и ХШ) и хлористого цианура (І).

Замена одного атома хлора в хлористом циануре на алкильный, фторалкильный, арильный, алкокси-, фторалкокси-, фенокси- и алкилмеркапторадикалы понижает  $-\Delta H_{\text{реакц.}}$  на 1,5-3,9  $\frac{\text{ккал}}{\text{г-моль}}$  (соединения І-ІХ). При 25° реакция с диэтиламином протекает быстро, максимальный подъем температуры достигается за 50-60 сек.

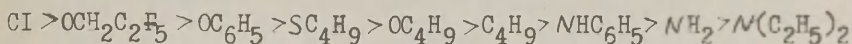
Более сильные доноры электронов - аминогруппы понижают тепловой эффект реакции и снижают скорость значительно больше. При этом степень понижения и скорости и теплоты реакции находится в полном соответствии с электрофильными свойствами радикалов у атома азота (электрофильность  $\text{C}_6\text{H}_5 > \text{H} > \text{C}_2\text{H}_5$ ).

Соединения ХШ-ХХ, которые имеют лишь один атом хлора, сильно различаются по величине  $\Delta H_{\text{реакц.}}$  и по скорости реакции.

Анализ всех приведенных данных и установленная симбатность изменений  $-\Delta H_{\text{реакц.}}$  и скорости реакции позволяет расположить



Заместители в триазиновом кольце в порядке уменьшения электроотрицательности:



Получить сравнительные данные по скорости реакций соединений I-IX с диэтиламино из термограмм (рис. I, табл. I) нельзя. Однако на основании вышеизложенного, из сопоставления теплот реакций можно утверждать, что скорости реакции соединений II > III > VI > VII > IX.

Величины  $\Delta H_{\text{реакц.}}$  моногалоидтриазинов (соединения XIV, XV, XVI и XVII) хорошо коррелируются с величинами мета-констант Гаммета (рис. 2), зависимость выражается уравнением -  $\Delta H = -17,4 - 10,5 \cdot (2\sigma)$ . Отсюда можно определить по  $\Delta H_{\text{реакц.}}$  ранее неизвестную величину  $\sigma_{\text{мета}} \text{C}_2\text{F}_5\text{CH}_2\text{O-}$  группы, она равна 0,295.  $\Delta H_{\text{реакц.}}$  дигалоидтриазинов (соединения XVIII-XX) не коррелируются с  $\sigma_{\text{мета}}$  (рис. 3). Это связано, по-видимому, с сопряжением заместителей между собой и с кольцом в исходном и образующемся триазилах, так как различие в  $\Delta H$  в изученной реакционной серии можно объяснить различием в характере связей C-Cl в исходном и C-N в конечном продуктах.

Тепловой эффект реакции хлорсодержащих сим. триазинов с аминами зависит также от электроотрицательности заместителей у атома азота, амина. В этом случае повышение электроотрицательности заместителя ведет к понижению экзотермичности.

$\Delta H$  реакции хлористого цианура с анилином, приводящей к образованию 2-фениламино-4,6-дихлор-1,3,5-триазина (X), состав-

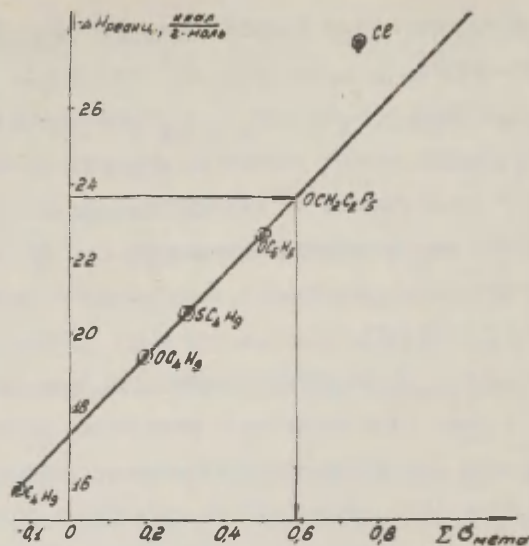


Рис.2 Зависимость теплового эффекта реакции 24-дизомещенных-6-алар-1,3,5-триазинов с диэтиланином от констант  $\sigma_M$  замещения в реакциях, ккал/моль

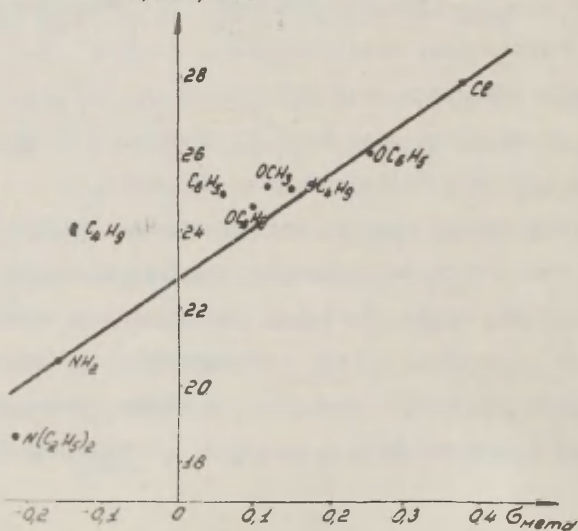


Рис.3 Зависимость теплового эффекта реакции 24-дизалар-6-замещенных-1,3,5-триазинов с диэтиланином от констант  $\sigma_M$  замещения.

ляет -  $21,0 \frac{\text{ккал}}{\text{г-моль}}$ . Сопоставив  $\Delta H_{\text{реакц.}}$  образования соединений X и XII из хлористого цианура и соответствующих аминов с теплотой реакции этих же соединений с диэтиламином можно сделать заключение, что повышение электронодонорных свойств заместителя увеличивает теплоту его введения в кольцо и прочность образующейся связи и уменьшает реакционную способность замещенного триазина к действию нуклеофильных агентов. Распространив эту закономерность, полученную для аминопроизводных, на оксипроизводные можно полагать, что тепловые эффекты замены хлора заместителями располагаются в ряд  $\text{OCH}_2\text{C}_2\text{F}_5 < \text{OC}_6\text{H}_5 < \text{OC}_4\text{H}_9$  и что прочность связи с кольцом у фторалкоксигруппы меньше, чем у алкокситриазинов.

Это предположение подтвердилось при изучении переэтерификации замещенных триазинов. Было показано, что фторалкоксильная группа легко замещается при действии фторированных и алифатических спиртов, фенолов, меркаптанов, аминов, в то время как алкоксильная группа может быть вытеснена лишь при реакции с алифатическими спиртами и аминами<sup>12</sup>.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Теплота реакции определялась<sup>8</sup> в калориметре из стекла "пирекс" с крышкой, имеющей три тубуса: для мешалки (900-1200 об/мин.), ампулы с реагентом и нагревателя или термометра Бекмана. Калориметр помещали в изотермическую оболочку. Тепловое значение калориметра определялось пропусканием постоянного электрического тока в течение 60-90 се-

кунд через нагреватель, помещенный в 150 мл четыреххлористого углерода, и составляло  $15,3 \pm 0,15 \frac{\text{ккал}}{\text{град}}$ , подъем температуры  $1,5-3^{\circ}$ , число определений 6.

Для определения теплоты реакции в калориметр помещали 2-3 г (0,01 г-моля) триазина, растворенного в 150 мл бензола, служащего одновременно калориметрической жидкостью. После достижения постоянного температурного хода (около  $0,007^{\circ}$  в минуту) при  $24^{\circ}$  разбивалась ампула с 0,6 г (0,008-0,009 г-моля) диэтиламина и 10 мл бензола. Изменение температуры составляло  $2,5-3,5^{\circ}$ . Поправка на теплообмен определялась графически и составляла  $0,04^{\circ}$  для реакции соединений I-X и  $0,25^{\circ}$  для соединений ХУ-ХУШ. Теплота реакции соединений ХУП и ХУШ, реагирующих медленно, измерялась в избытке амина с тем, чтобы время завершения реакции составляло не более 5 минут. Число измерений от 3 до 8, приводятся средние арифметические величины. Расхождение между определениями составляли  $0,3 \frac{\text{ккал}}{\text{г-моль}}$ .

Теплоемкости триазинов принимались равными теплоемкости бензола; в расчетах использовались значения теплоемкостей (II) для средней температуры опыта.

Полнота реакции, о которой можно судить по форме термограмм (резкий подъем температуры в начале главного периода и резкое падение в конце), дополнительно проверялось титрованием хлор-иона. Теплота реакции не менялась при изменении отношения концентрации триазина к амину от 10:1 до 1,2:1.

Теплоты нейтрализации диэтиламина и анилина хлористым водородом в бензольном растворе вместе с теплотой осаждения

хлоргидратов и теплотой разбавления амина определялись отдельно и составили соответственно  $38,4 \pm 0,2 \frac{\text{ккал}}{\text{г-моль}}$  к  $26,1 \pm 0,1 \frac{\text{ккал}}{\text{г-моль}}$ .

В экспериментальной части работы участвовала А.В.Фурсенко.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В.А.Пальм. Усп.химии, 30, 1069 (1961).
- Р.У.Тафт, мл, Пространственные эффекты в органической химии, гл.13, ИЛ, 1960.
- Н.Н.Jaffe. Chem.Rev., 33, № 2, 191 (1953).
2. Справочник химика, т.Ш, "Химия", 1964, стр.958.
3. М.Х.Карапетянц. Методы сравнительного расчета физико-химических свойств. "Наука", 1965.
4. Н.Н.Семенов. Доклад на УШ Менделеевском съезде. АН СССР, 1959.
5. A.R.Shilov, H.S.Venkataraman. J.Chem.Soc., 1960, 4992.
6. Mead T.E. J.Phys.Chem., 66, № 11, 2149 (1962).
7. Forman R.J., Hume D.H., J.Phys.Chem., 63, № 10, 1949 (1959).
8. Taylor R., Smith C., Tetrahedron, 19, № 6, 937 (1963).
9. J.T.Thurston, J.R.Dudley, F.C.Schaefer et al. J.Amer. Chem.Soc., 73, 2981-2990 (1951).
10. А.С.Эстрин, Е.Г.Сочилин, И.М.Долгопольский. ИОХ, 35, 2072 (1965).
11. Н.Б.Варгафтик. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. Физматгиз, 1963.
12. А.С.Эстрин, Е.Г.Сочилин, И.М.Долгопольский. ИОХ (в печати).

The Influence of Substituents on the Heat of the Reaction Between Chlorine Containing Triazines with Diethyl Amine.

A.S.Estrin, E.G.Sotschilin, I.M.Dolgopolskii  
The S.V.Lebedev All-Union Scientific Research Institute of Synthetical Rubber  
Leningrad, L-35, 18 Hapsalskaja str.

Received August 2, 1966.

S u m m a r y

The heats  $\Delta H$  of the reactions of the 2,4-substituted 6-Cl-triazines with diethylamine in the benzene solution were measured calorimetrically (see schemes (1) and (2) in the Russian text and Table 1). The  $\Delta H$  values obtained could be correlated with the sum of the  $\sigma_{\text{meta}}$  values for substituents in the positions 2 and 4 (see Fig.2). But the correlation is lacking if one of these substituents is chlorine (see Fig.3), i.e. for the 2-substituted 4,6-dichlor triazines. It is assumed to be a result of the -M character of the chlorine atom.



# ДИПОЛЬНЫЕ МОМЕНТЫ АЛКОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ И БОРА

Л.А.Май и И.Я.Штраус

Институт неорганической химии Академии Наук Латвийской ССР,  
Рига

Поступило 7 августа 1966 г.

Сведения о пространственной конфигурации соединений элементов III группы периодической системы типа  $XU_3$  весьма скудны<sup>1</sup>. Отсутствие дипольного момента у галогенидов бора свидетельствует о плоской конфигурации молекул. Галогениды алюминия и галлия димерны и симметричны, поэтому не имеют дипольного момента. Исключениями являются соединения с донорно-акцепторной связью, например эфиры галогенидов бора,  $\pi$ -комплексы ароматических углеводов с галогенидами алюминия и т.п. Дипольный момент триэтилалюминия в гептане и бензоле — 0,5 и 0,6 D, в диоксане 3,50 D, момент триэтилбора во всех трех растворителях — 0,2–0,3 D<sup>2</sup>. Известны дипольные моменты ряда алкил(арил)дихлор(дифтор)боранов<sup>3</sup>. Дипольные моменты 8 триалкилортоборатов (триалкоксиборанов), измеренные по методу Дебая, главным образом в бензоле, лежат между 0,75–0,85 D<sup>1,4–6</sup>. Дипольные моменты алкоколятов алюминия до настоящего времени не определялись.

В настоящем сообщении мы приводим результаты определения неизвестных до сих пор дипольных моментов 6 алкоксидов (алкоколятов) алюминия  $Al(OR)_3$  ( $R$  = изопропил, н-пропил, н-бутил, изобутил, втор.бутил, трет.бутил) и 6 триалкоксиборанов  $B(OR)_3$  ( $R$  = н-бутил, н-гексил, н-гептил, втор.октил = DL — (метил-н-гексил)метил, н-нонил, н-децил).

Дипольные моменты алкоксидов алюминия определялись методом Дебая<sup>7</sup> в диоксане, н-гексане и четыреххлористом углероде. Дипольный момент изопропилата и втор.бутилата алюминия определялся также методом Онзагера — в конденсированной жидкой фазе<sup>7,8–10</sup>. Моменты триалкоксиборанов измерялись методом Онзагера и методом Дебая — в бензоле, диоксане и н-

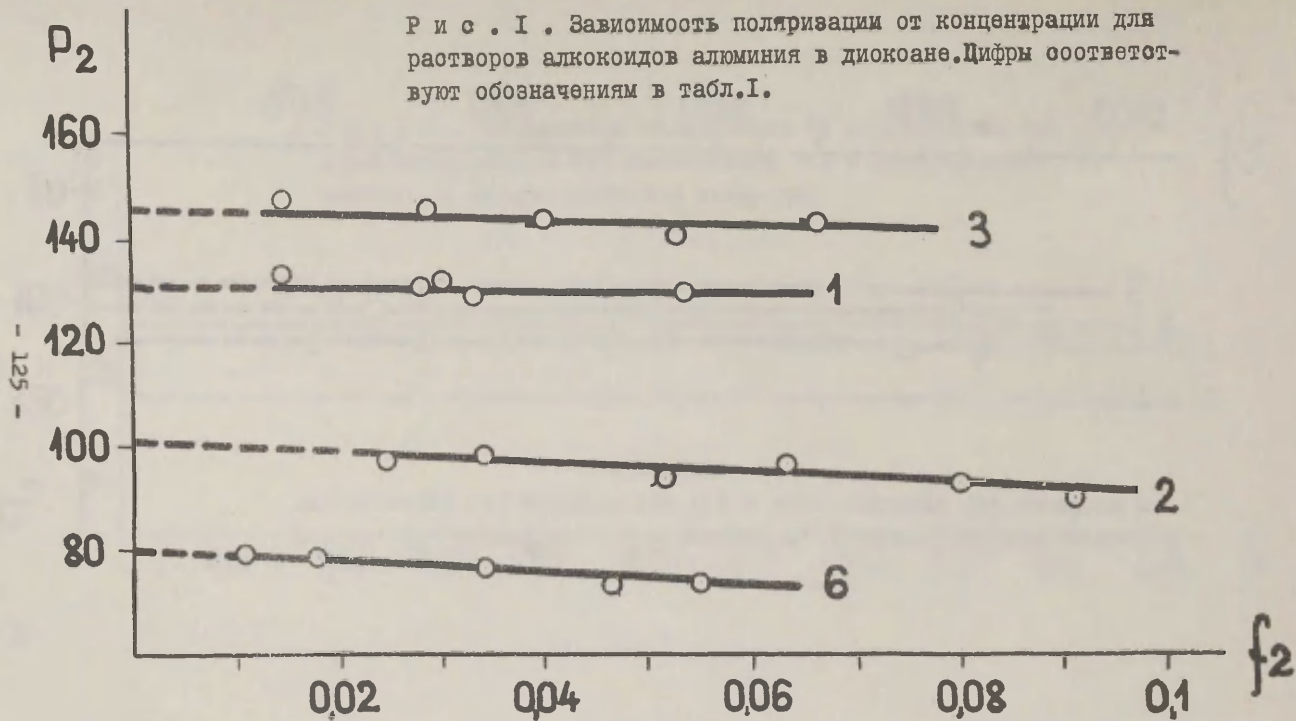


гексане. Измерения производились на приборе "DK-Meter 600 KL Oehme" фирмы Fr. Küstner Nachf., Dresden, работающим по принципу резонанса. Измерительный конденсатор CD VII (емкость пустого конденсатора 20 пф) для диапазона диэлектрических проницаемостей 1-7. Температура измерений  $20 \pm 0,2^\circ$ . Для калибровки прибора использовались очищенные многократной перегонкой гексан, бензол, м- и о-ксилол, толуол, D- $\alpha$ -пинен, валериановая кислота, диэтиловый эфир, 1,2-дибромэтан, хлороформ, бромбензол, хлорбензол и этилацетат. Воспроизводимость величин дипольных моментов ( $\mu$ ) - в пределах  $\pm 0,01$ - $0,02$  D; погрешность определения  $\mu$  ( $\Delta\mu/\mu$ ) - в пределах  $0,02$ - $0,04$ , что для  $\mu = 1,50$  D означает ненадежность  $\pm 0,03$ - $0,06$  D. Дипольные моменты вычислялись обычным образом <sup>7,8</sup>. Основные результаты измерений приведены на рис. I-6 и табл. I и 2.

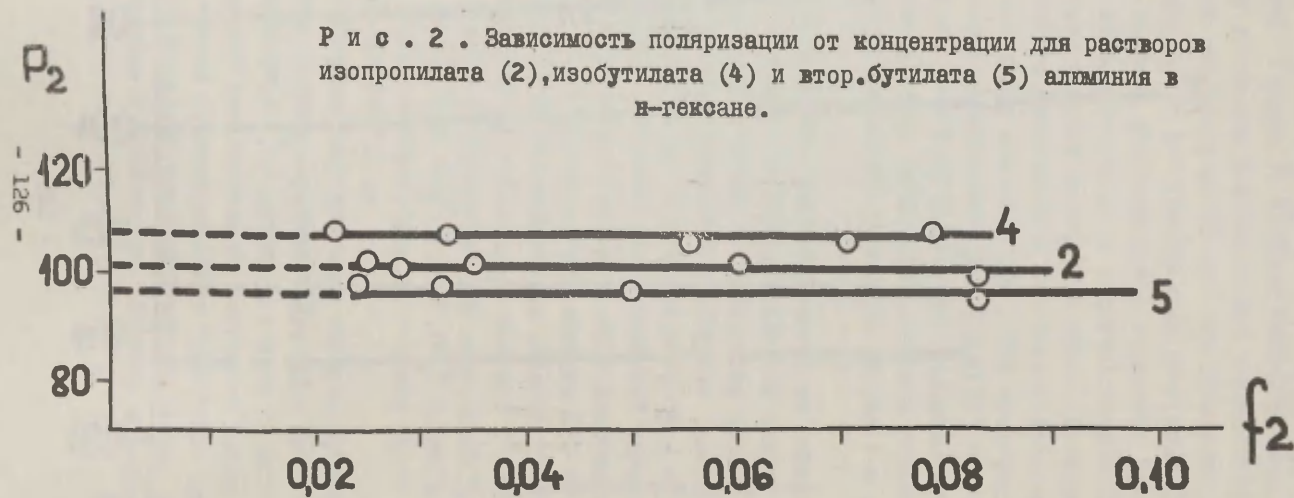
Алкоголяты алюминия синтезировались из алюминиевой фольги (99,95 %) и соответствующих безводных спиртов II (трет.бутиланол-кристаллический) в присутствии сулемы или бромистой ртути и четыреххлористого углерода (изопропилат, н-пропилат, изобутилат), йода (н-бутилат, втор.бутилат) или изопропилата алюминия и сулемы (или бромистой ртути) (трет.бутилат) <sup>I2-I5</sup>. Изопропилат - выход 90-96 % теоретического,  $n_D^{20}$  1,4261,  $d_4^{20}$  0,9771, температура кипения  $120$ - $125^\circ/5$  мм. н-пропилат - выход 70-80 %, температура кипения  $75$ - $80^\circ/3$  мм. н-бутилат - выход 60-70 %, температура кипения  $151$ - $157^\circ/15$  мм. Изобутилат - выход 96 %, температура кипения  $240^\circ/10$  мм. Втор.бутилат - выход 92 %,  $n_D^{20}$  1,4390,  $d_4^{20}$  0,9940, температура кипения  $185^\circ/7$  мм. Трет.бутилат - выход 90-95 %, температура кипения  $160$ - $166^\circ/3$  мм.

Триалкоксибораны были получены перэтерификацией три-н-бутилбората соответствующими спиртами в присутствии натрия как катализатора <sup>I6</sup>. В вводимом спирте (4 моля на моль трибутилбората) при нагревании (обратный холодильник) растворяют 1 % натрия (считая на общее количество трибутилбората и спирта), добавляют трибутилборат, нагревают при перемешивании в течение 2-3 часов при обратном холодильнике,

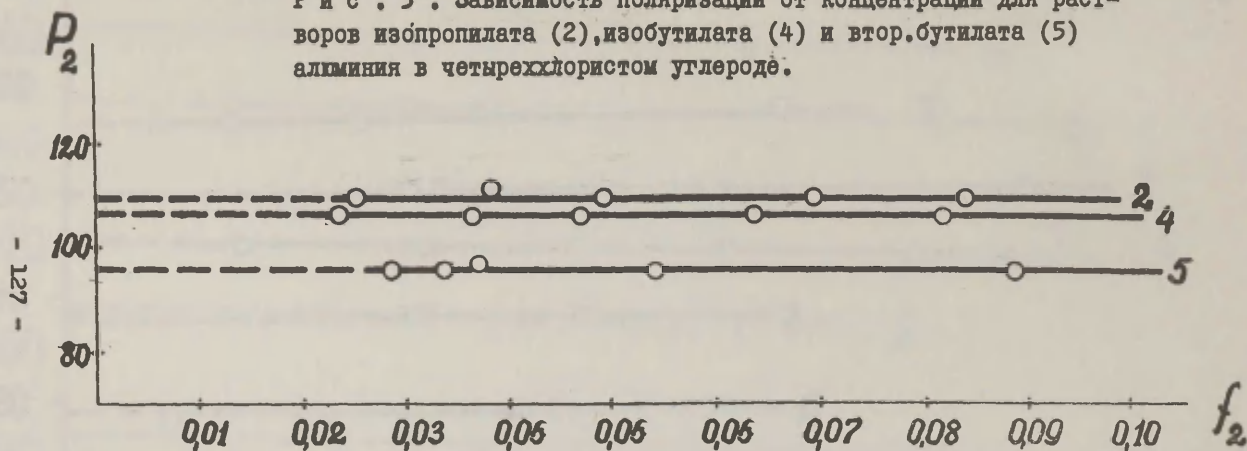
Р и с . I . Зависимость поляризации от концентрации для растворов алкокоидов алюминия в диоксиде. Цифры соответствуют обозначениям в табл. I.



Р и с . 2 . Зависимость поляризации от концентрации для растворов  
изопропилата (2), изобутилата (4) и втор.бутилата (5) алюминия в  
н-гексане.

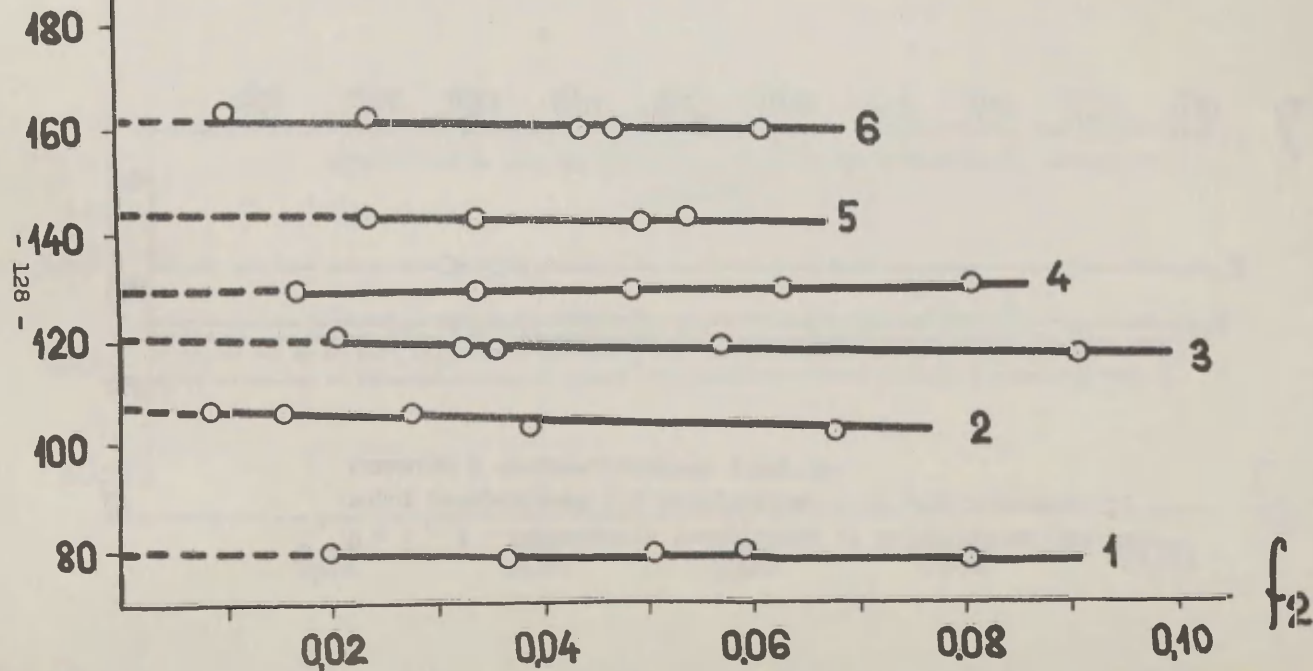


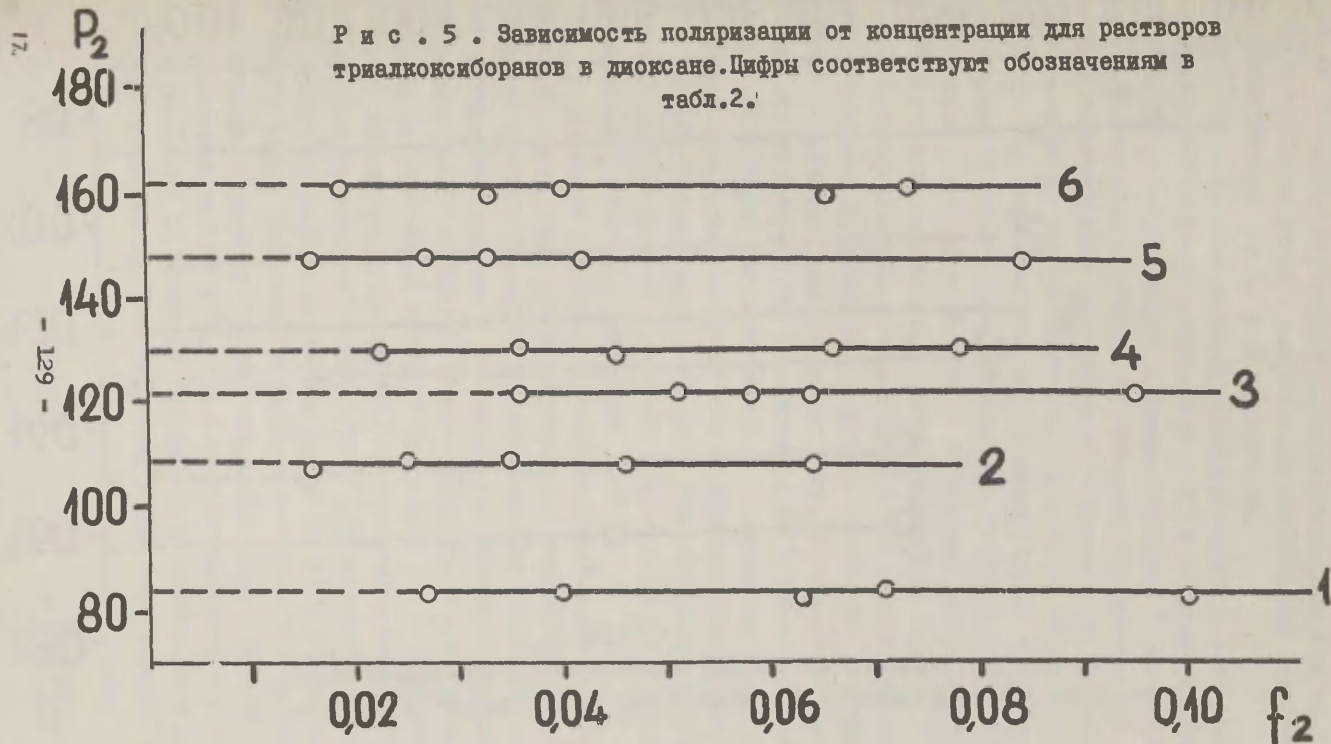
Р и с . 3 . Зависимость поляризации от концентрации для растворов изопропилата (2), изобутилата (4) и втор.бутилата (5) алюминия в четыреххлористом углероде.



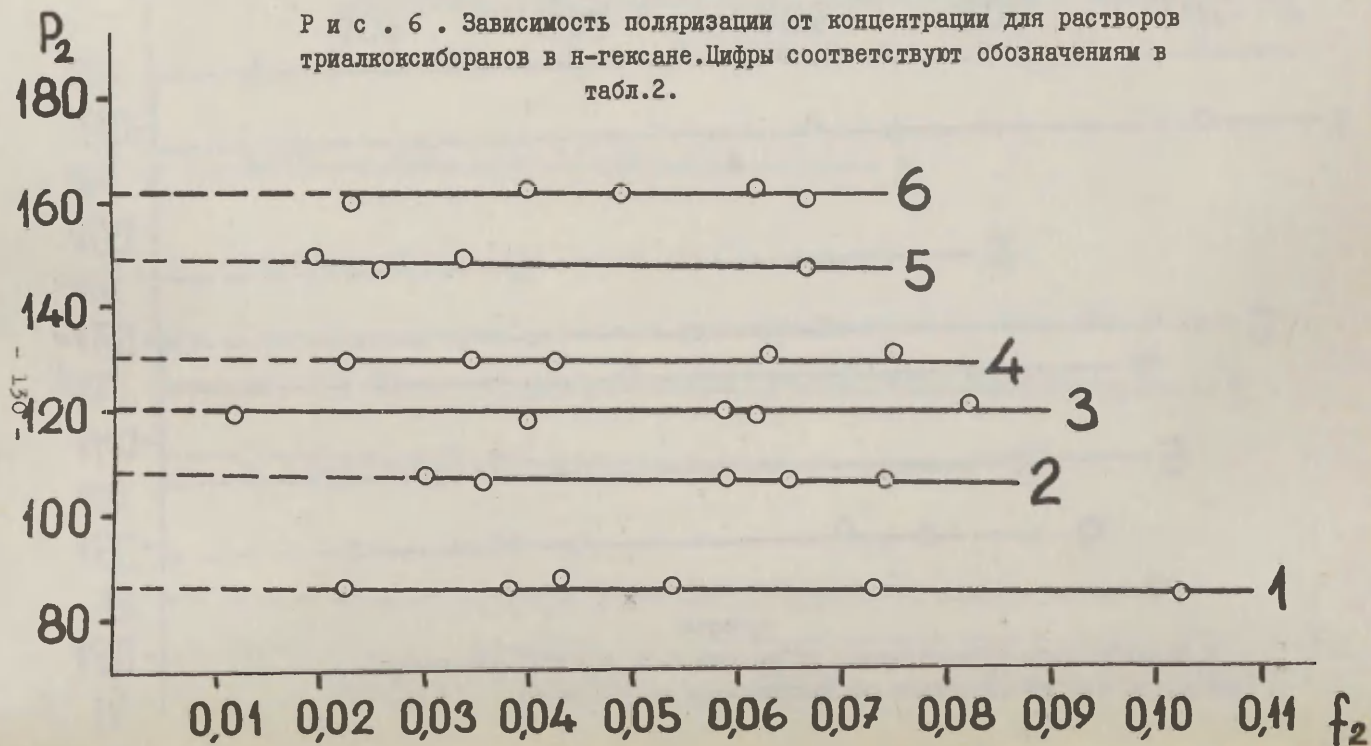
$P_2$ 

Р и о . 4 . Зависимость поляризации от концентрации для растворов триалкокоиборанов в бензоле. Цифры соответствуют обозначениям в табл. 2.





Р и с . 6 . Зависимость поляризации от концентрации для растворов триалкоксиборанов в н-гексane. Цифры соответствуют обозначениям в табл.2.





а затем отгоняют н-бутанол и избыток спирта, сначала при обычном давлении, затем в вакууме. Триалкоксиборан перегоняют в вакууме. Выхода близки к теоретическим.

Все вещества перед измерением дважды перегонялись в вакууме. Растворители, применяемые при определении дипольных моментов по Дебаю, очищались обычными методами <sup>II</sup>. Молекулярный вес алкоксидов алюминия, определяемый криоскопически в бензоле, соответствует олигомерам — от тримера до гексамера и практически не воспроизводим. Известно, что в таких растворах за счет донорно-акцепторного взаимодействия образуются олигомерные ассоциаты (циклические координационные олигомеры), сложные равновесия которых и определяют число кинетически независимых частиц, измеряемое криоскопией (ср. <sup>17-20</sup>). Бензол поэтому совершенно непригоден в качестве растворителя для определения дипольных моментов алкоксидов алюминия по Дебаю. Отклонения молекулярного веса, определяемого криоскопически в диоксане, от вычисленного не превышали 3 %. Наиболее подходящими растворителями для алкоксидов алюминия, по нашему опыту, являются н-гексан и особенно четыреххлористый углерод. Молекулярные веса всех триалкоксиборанов, определяемые криоскопически в бензоле и диоксане, соответствуют вычисленным величинам (отклонения до 3 %).

Молярные рефракции триалкоксиборанов, изопропилата и втор. бутилата алюминия вычислялись по экспериментальным данным по формуле Лорентца-Лоренца, молярные рефракции остальных алкоксидов алюминия — по рефракциям связей. Для нахождения необходимой для этих расчетов рефракции связи алюминий-кислород мы определяли молярные рефракции (по Лорентцу-Лоренцу) 6 жидких внутрикомплексных соединений алюминия (моно-, ди- и трихелатов с ацетилацетоном, атилацетоацетатом и изопропоксигруппой) и вычислили разность  $MR_D$  (Лорентц-Лоренц) —  $MR_D$  (рефракции связей), относящуюся к трем связям алюминий-кислород. Средняя рефракция связи алюминий-кислород составляет  $2,15 \pm 0,15$  и хорошо согласуется с величиной, вычисленной по молярным рефракциям изопропилата и втор. бутилата алюминия. Средняя рефракция связи бор-кислород в

Таблица I

Дипольные моменты алкоксидов алюминия  $Al(OR)_3$

№ № <i>R</i>	1 н-пропил	2 изо- пропил	3 н- бутил	4 изо- бутил	5 втор. бутил	6 трет. бутил
$\epsilon$	-	3,13	-	-	2,82	-
$\mu_{RD}$	54,04	54,04	67,99	67,99	67,99	67,99
$\mu$ в диок- сане	131,0	102,0	147,0	-	-	80,0
в н-гек- сане	-	102,0	-	108,0	97,5	-
в $CCl_4$	-	110,0	-	108,5	97,0	-
$\mu[D]$ -						
в диок- сане	1,93	1,52	1,96	-	-	0,76
в н-гек- сане	-	1,52	-	1,39	1,19	-
в $CCl_4$	-	1,55	-	1,40	1,19	-
$\mu[D]$ при						
$P_A = 10\%$	1,86	1,43 1,55 ( $CCl_4$ )	1,87	1,27	1,05	0,51
$\mu[D]$ по Онза- геру	-	1,34	-	-	1,24	-

Таблица 2

Дипольные моменты триалкоксиборанов  $B(OR)_3$

№ № <i>R</i>	1	2	3	4	5	6
	н-бутил	н-гексил	н-гептил	втор. октил	н-нонил	н-децил
$\epsilon$	2,23	2,22	2,20	2,16	2,20	2,21
$n_{20}^{20}$	1,4102	1,4249	1,4280	1,4275	1,4404	1,4439
$d_4^{20}$	0,8560	0,8471	0,8397	0,8642	0,8572	0,8571
$\rho_{20}^{MR_2}$	66,41	94,62	108,96	118,58	135,17	149,23
в бензоле	80,5	108,0	121,0	130,0	146,0	162,0
в диоксane	84,0	108,5	121,0	130,0	147,0	162,0
в н-гексане	85,0	108,0	120,5	130,0	148,0	162,0
$\mu[D]$						
в бензоле	0,90	0,81	0,77	0,75	0,73	0,78
в диоксane	0,89	0,82	0,77	0,75	0,79	0,78
в н-гексане	0,94	0,81	0,75	0,75	0,76	0,78
$\mu[D]$ по Олзаге- ру	0,76	0,72	0,76	0,70	0,74	0,72

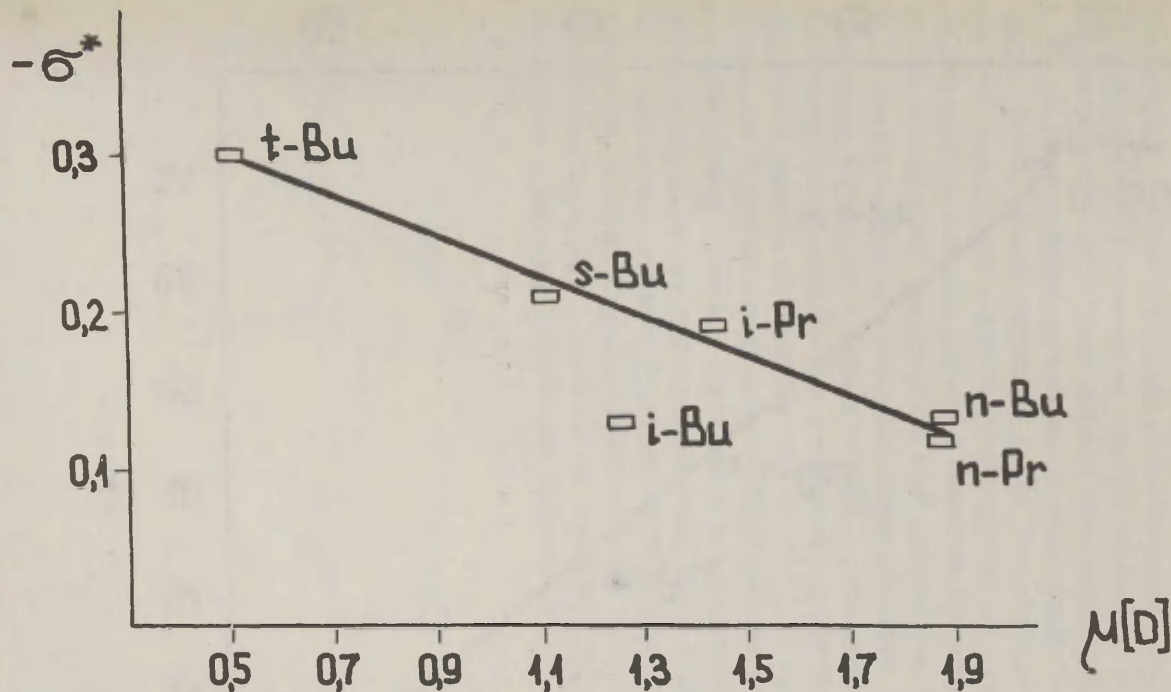
триалкоксиборанах составляет примерно 1,6, что хорошо согласуется с величиной, вычисляемой из октетных рефракций группировки B-O-Si<sup>16</sup>.

Результаты, полученные в настоящей работе, позволяют сделать следующие выводы.

1. Дипольные моменты алкоксидов алюминия, определяемые в диоксиде, н-гексане и четыреххлористом углероде, в этих растворителях практически одинаковы. Весьма близки к ним также величины Онзагеровых моментов, определяемые в конденсированной (жидкой) фазе. Следовательно, отсутствует сколько-нибудь значительное межмолекулярное взаимодействие, и — по крайней мере в исследованных растворителях — взаимодействие с растворителем (сольватационные эффекты, сопровождаемые смещением зарядов). Для триалкоксиборанов такое заключение также справедливо — в этой группе моменты в различных растворителях и конденсированной жидкой фазе, за несколькими исключениями, полностью совпадают.

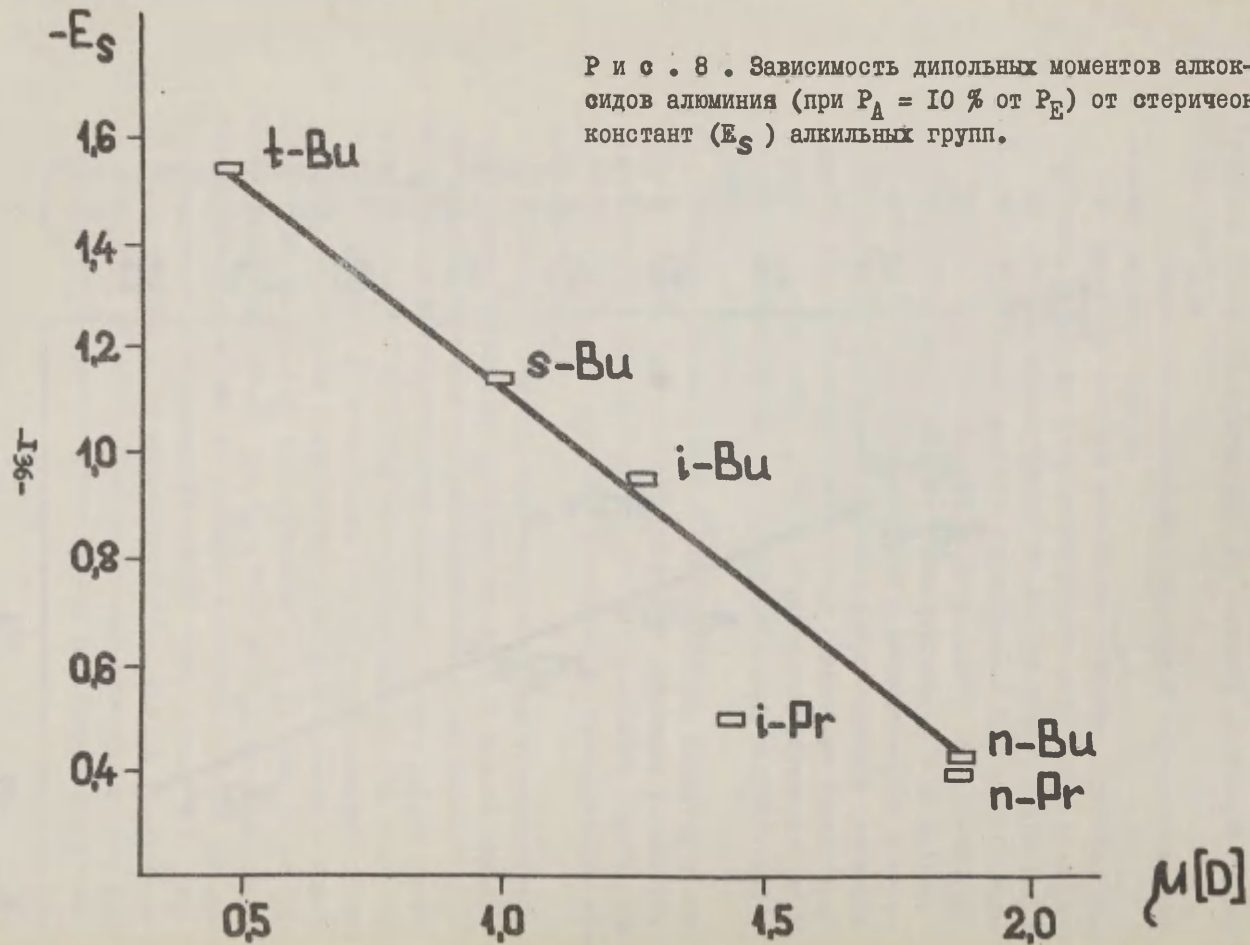
2. Наличие весьма значительных дипольных моментов у алкоксидов алюминия, явно не обусловленных эффектами растворителя (например, н-бутилат 1,96 D без учета атомной поляризации, 1,87 D при  $P_A = 10\%$  от  $P_E$ ), указывает на пирамидальную конфигурацию молекул.

3. Дипольные моменты алкоксидов алюминия с пространственно емкими алкильными группами значительно меньше дипольных моментов алкоксидов с неразветвленными алкильными группами. Большей пространственной емкости алкильных групп соответствует меньший дипольный момент. Пространственно емкие алкильные группы в алкоксигруппах вокруг атома алюминия, следовательно, значительно ограничивают свободу внутреннего вращения в молекуле (момент трет.бутилата 0,76 D без учета атомной поляризации, 0,51 D при  $P_A = 10\%$  от  $P_E$ ). Дипольные моменты линейно коррелируют с Тафтовскими полярными (индукционными) и стерическими константами алкильных групп (рис. 7 и 8). Ввиду ограниченного числа исследованных соединений коэффициенты корреляции не вычислялись, но имеется впечатление, что теснота корреляции примерно такая же, как для тетраалкоксисила-



Р и с . 7 . Зависимость дипольных моментов алкоксидов алюминия (при  $P_A = 10\%$  от  $P_E$ ) от полярных констант ( $\sigma^*$ ) алкильных групп.

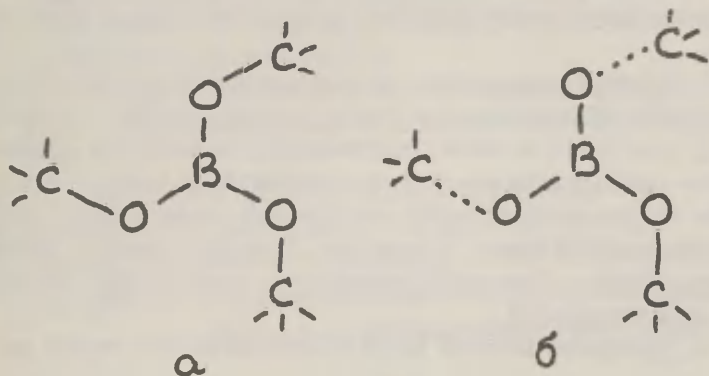
Р и с . 8 . Зависимость дипольных моментов алкоксидов алюминия (при  $P_A = 10\%$  от  $P_E$ ) от стерических констант ( $E_S$ ) алкильных групп.





нов  $\text{Si}(\text{OR})_4$  <sup>21</sup>.

4. Дипольные моменты триалкоксиборанов ( $R$  = бутил до децил) очень близки друг к другу и лежат между 0,75 и 0,81  $D$ , за исключением несколько более высокого момента три- $n$ -бутоксидорана (около 0,9  $D$ ) (все моменты — без учета атомной поляризации). Следовательно, дипольные моменты триалкоксиборанов практически не зависят от природы алкильных групп — в интервале 0,75–0,85  $D$  лежат моменты всех триалкоксиборанов с  $R$  от этил до децил, независимо от разветвленности и пространственной емкости алкильных групп; любопытно, что момент для трет.бутила даже соответствует верхнему пределу — 0,85  $D$ ! Найденные величины дипольных моментов противоречат плоско-тригональной конфигурации всей группировки  $\text{B}(\text{OC})_3$  (а, из каждых трех атомов водорода метильных групп триметоксидорана один лежит в плоскости  $\text{B}(\text{OC})_3$ , два остальных — попеременно и симметрично над и под этой плоскостью), согласующейся с данными по спектрам ИК и КР <sup>22,23</sup>, но находятся в согласии с некопланарной конфигурацией скелета  $\text{B}(\text{OC})_3$  и расположением алкильных групп над и под плоскостью  $\text{BO}_3$  (б, связи, обозначенные пунктиром, означают "под", сплошные — "над" плоскостью чертежа). Последняя конфигурация согласуется также с электронно-дифрактометрическим анализом структуры триметоксидорана <sup>24</sup>, данными по вязкости и параксору алкилборатов с длинными углеродными цепями, и др. <sup>1,5,16</sup>.





Группировка  $\text{BO}_3$  в триалкоксиборанах, по видимому, планарна, как и в борной кислоте <sup>16,25</sup>. Как видим, картина пространственного строения алкилборатов еще не ясна и противоречива. Так или иначе, надо полагать, что небольшие и практически не зависящие от природы алкильных групп дипольные моменты алкоксидов бора связаны с взаимным пространственным отталкиванием этих групп (при полной свободе внутреннего вращения момент должен был быть порядка  $1,9-2,0 \text{ D}$  <sup>1,5</sup>). Возможно, что в возникновении такого выраженного торможения внутреннего вращения при переходе от алюминия к бору известную роль играет не только сокращение связей с кислородом (разница длин связей алюминий-кислород и бор-кислород составляет, по ковалентным радиусам, около  $0,4 \text{ \AA}$ ), но и усиление двоевязности вследствие возрастания  $\text{p}\pi - \text{p}\pi$ -взаимодействия: электроотрицательность бора значительно выше электроотрицательности алюминия. Частичная двоевязность связи бор-кислород до сих пор спорна; так, триалкоксибораны являются типичными Льюисовыми кислотами, а в то же время поразительно плохо растворяют хлористый водород, связь  $\text{B-O}$  в триметоксиборане заметно сокращена, и т.п. <sup>16</sup>.

## В ы в о д ы

1. Впервые определялись дипольные моменты 6 алколюатов алюминия и 6 триалкоксиборанов (по методу Дебая в различных растворителях, и по Онзагеру).

2. Установлено отсутствие сколько-нибудь значительного межмолекулярного взаимодействия и взаимодействия с растворителем.

3. Наличие значительных дипольных моментов алкоксидов алюминия, не обусловленных эффектом растворителей (н-бутилал  $1,96 \text{ D}$  без учета атомной поляризации), указывает на пирамидальную конфигурацию молекул. Пространственно емкие алкокси-группы вокруг атома алюминия значительно ограничивают свободу внутреннего вращения в молекуле. Дипольные моменты линейно коррелируют с Тафтовыми полярными и стерическими константами алкильных групп.

4. Дипольные моменты триалкоксиборанов ( $R$  = бутил до

децил) очень близки друг к другу и практически одинаковы во всех исследованных растворителях, а также жидкой конденсированной фазе (0,75-0,85 D). Моменты практически не зависят от природы и пространственной емкости алкильных групп. Найденные величины дипольных моментов указывают на непланарность группировки  $B(OC)_3$  и, повидимому, объясняются взаимным пространственным отталкиванием алкильных групп или, может быть, частичной двоевязностью связей B-O вследствие  $p\pi-p\pi$ -взаимодействия.

5. Средняя рефракция связи алюминий-кислород составляет 2,15, связи бор-кислород - 1,6.

### Л и т е р а т у р а

- I. G.P.Smyth, *Dielectric Behavior and Structure*, N.Y.-Toronto-London, 1955, 379, 371.
2. W.Strohmeier, K.Hümpfner, *Z.Elektrochemie*, 51, 1010 (1957).
3. C.Curran, P.A.McCusker, H.S.Makowski, *J.Am.Chem.Soc.*, 79, 5188 (1957).
4. E.G.Cowley, *Nature*, 136, 643 (1935).
5. G.L.Lewis, G.P.Smyth, *J.Am.Chem.Soc.*, 62, 1529 (1940).
6. M.H.Otto, *J.Am.Chem.Soc.*, 57, 1476 (1935).
7. Физические методы органической химии (ред.А.Вайсбергер), III, ИЛ, Москва, 1954.
8. R.O.Sauer, D.J.Mead, *J.Am.Chem.Soc.*, 68, 1794 (1946).
9. A.P.Altshüller, *J.Phys.Chem.*, 57, 538 (1953).
10. A.P.Altshüller, *J.Phys.Chem.*, 59, 32 (1955).
- II. А.Вайсбергер, Э.Проскауэр, Дж.Риддик, Э.Тупс, *Органические растворители*, ИЛ, Москва, 1958.
12. А.Н.Несмеянов, Р.А.Сколик, *Методы элементоорганической химии (Бор, алюминий, галлий, индий, таллий)*, "Наука", Москва, 1964, 372.
13. Пат.США 2744074 (1956), С.А.50, I7492 (1956).
14. Франц.пат. I064073 (1954), С.А.51, I2I30 (1957).
15. Синтезы органических препаратов, 3, ИЛ, Москва, 1952, II9.
16. H.Steinberg, *Organoboron Chemistry*, Vol.I, Interscience Publ., N.Y.-London-Sydney, 1964, 27, 161.

17. H. Ulich, W. Messthal, Z. phys. Chem., 165 A, 294 (1933).
18. H. C. Mehrotra, J. Ind. Chem. Soc., 30, 585 (1953).
19. H. C. Mehrotra, J. Ind. Chem. Soc., 31, 85 (1954).
20. D. C. Bradley, Nature, 182, 2 1211 (1958).
21. Л. А. Май, И. Я. Штраус, Научные сообщения международного сим-  
позиума по кремнийорганической химии, Прага, 1965, 245.
22. H. J. Becher, Z. phys. Chem., 2, 276 (1954).
23. H. Krishnan, Proc. Indian Chem. Soc., 54, 89 (1961).
24. M. Aroney, R. J. W. DeWivre, P. M. Linthen, J. Chem. Soc., 1961, 4140.
25. W. H. Zachariasen, Z. Krist., 88, 150 (1934).

# THE DIPOLE MOMENTS OF ALUMINIUM AND BORON ALKOXIDES

L. May and I. Strauss

Institute of Inorganic Chemistry of the Latvian Academy  
of Sciences, Riga

Received August 7, 1966.

## S u m m a r y

The dipole moments of 6 aluminium alkoxides (n-propylate, isopropylate, n-, iso-, s- and t-butylate) and 6 trialkoxyboranes (n-butyl, n-hexyl, n-heptyl, s-octyl, n-nonyl, n-decyl) were firstly estimated (Debye method in dioxane, n-hexane and  $\text{CCl}_4$ , benzene and dioxane, respectively, and Onsager method).

The independence of the dipole moments of the nature of the solvent and - generally - of the presence of the solvent (Onsager method) indicates only insignificant intermolecular interactions and solvent effects.

The considerable moments of the aluminium alkoxides (n-butylate 1,96 D, neglecting atom polarisation) indicate a pyramidal configuration. Bulky alkoxy groups around the aluminium atom significantly decrease the freedom of internal rotation (t-butylate 0,76 D, neglecting atom polarization). The dipole moments correlate linearly with the polar and steric constants of the alkyl groups.

The dipole moments of the alkyl orthoborates are nearly independent of the nature and bulkiness of the alkyl groups (from ethyl up to decyl). Their magnitude (0,75-0,85 D in all solvents and the condensed - liquid - phase) indicates a non-planar configuration of the  $\text{B}(\text{OC})_3$ -grouping. The low moments can be accounted for by steric repulsion of the alkyl groups or partial double bond character of the B-O bonds due to  $p_\pi - p_\pi$ -interaction.

# КИНЕТИКА ОМЫЛЕНИЯ ПАРА-ЗАМЕЩЕННЫХ АРИЛОВЫХ ЭФИРОВ 2,4 - ДИНИТРОФЕНОЛА

С.С. Гитио, А.В. Иванов, А.Я. Каминский,  
З.А.Козина

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный  
институт мономеров

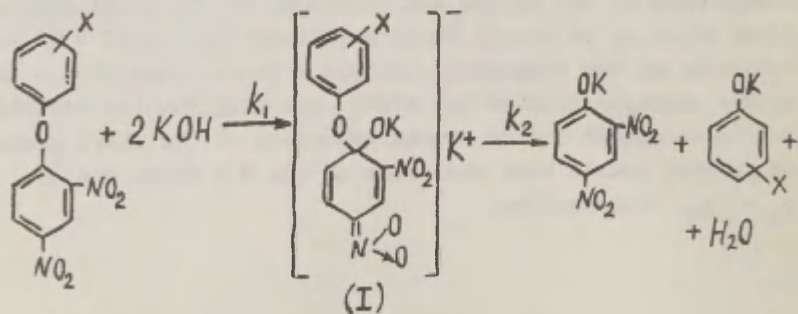
( г. Тула)

Поступило 26 августа 1966 г.

Исследования активированного нуклеофильного замещения на примере алкиловых и ариловых эфиров 2,4 - динитрофенола, проведенные ранее <sup>1-4</sup>, дали возможность установить ряд закономерностей и механизм этого сложного процесса.

Изучение кинетики реакций этого типа позволяет установить количественные зависимости между строением и реакционной способностью соединений, что и составляет содержание настоящего сообщения. В качестве удобной модели был использован щелочной гидролиз замещенных ариловых эфиров, которые стали доступными благодаря легко протекающей реакции переэтерификации <sup>4</sup>.

В результате омыления арилового эфира 2,4-динитрофенола образуется смесь 2,4-динитрофенолята калия и монозамещенного фенолята:



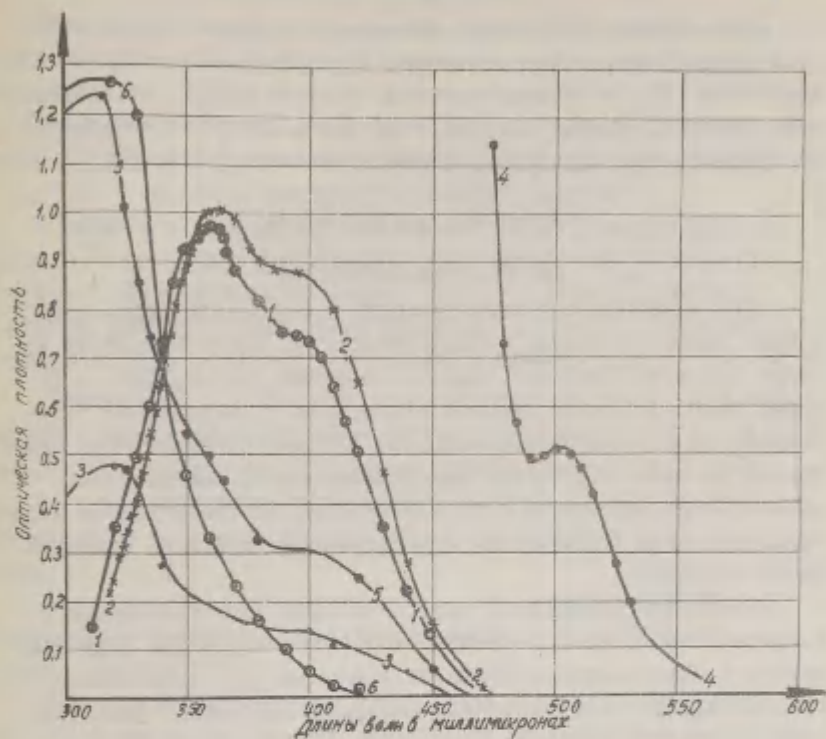


Рис. I. Спектры поглощения: 2,4-динитрофенолята калия-(1)- в воде, (2) - в 50% водном диоксане, (3) - пара-нитрофенолята калия в воде; реакционного раствора в процессе омыления фенилового эфира 2,4 - динитрофенола - (4) - в диметилформамиде, (5) - в 50% водном диоксане, (6) - фенилового эфира 2,4 - динитрофенола в 50% водном диоксане.

Изучение спектров поглощения как исходных соединений, так и продуктов реакции (рис. I) показывает, что в области 410 мμ поглощает лишь 2,4-динитрофенолят калия. В тех нескольких случаях, когда в точке 410 мμ поглощают другие компоненты реакции, их вклад учитывался специальными калибровочными опытами, описанными в экспериментальной части.



При проведении реакции омыления в 50%-ном водном диоксане поглощение, соответствующее спектру промежуточного комплекса (I), не обнаруживается. Следовательно, за скоростью процесса удобно следить, определяя спектрофотометрически концентрацию 2,4-динитрофенолята калия в растворе.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### I. Методики измерений

Для кинетических исследований использовали пара-замещенные ариловые эфиры 2,4-динитрофенола, синтезированные методом переэтерификации<sup>4</sup>. Диоксан очищали настаиванием в течение трех суток над твердым едким кали с последующей перегонкой над металлическим натрием. Дистиллированную воду тщательно очищали кипячением над перманганатом калия, затем многократно перегоняли с дефлегматором. Растворы едкого кали готовили путём разбавления концентрированного KOH, свободного от карбоната.

Измерение оптической плотности проводили на спектрофотометре СФ-4. Скорость реакций щелочного гидролиза исследовалась в псевдомономолекулярных условиях при значительном избытке едкого кали. Исходные растворы замещенных фениловых эфиров 2,4-динитрофенола концентраций порядка  $6 \times 10^{-4}$  мол/л готовили растворением навески  $\sim 5$  мг в 25 мл диоксана. Аликвотную часть этого раствора и водный раствор едкого кали необходимой концентрации термостатировали в отдельных пробирках при 20°C около часа. Время сливания реагентов принималось за начало реакции. Полученный раствор быстро переносили в кювету спектрофотометра, которая термостатировалась при той же температуре. Для этого была использована специально изготовленная ячейка, позволяющая поддерживать в кюветном отделении заданную температуру с точностью  $\pm 0,1^\circ\text{C}$ .

Таким образом, приведенная методика позволяет измерять изменение во времени величины оптической плотности в точке  $410 \text{ м}\mu$ , пропорциональной концентрации одного из продуктов реакции (2,4-динитрофенолята калия). Эти данные использовались затем для расчёта констант скоростей реакции.



## 2. Обработка результатов

Поскольку реакция проводилась в псевдомономолекулярных условиях, уравнение константы скорости будет иметь следующий вид:

$$\lg (\mathcal{D}_{\infty} - \mathcal{D}) = \lg \mathcal{D}_{\infty} - 0,434 K' \cdot \tau \quad (I)$$

где:  $\mathcal{D}_{\infty}$  и  $\mathcal{D}$  — оптические плотности фотометрируемого раствора к концу реакции и в момент времени  $\tau$ .

Конечная величина оптической плотности реакционного раствора ( $\mathcal{D}_{\infty}$  2,4-динитрофенолята) рассчитывались, исходя из начальной концентрации исходного эфира, которая равна концентрации 2,4-динитрофенолята калия при 100%-ном омылении, и его молярного коэффициента погашения (таблица I).

Зависимость  $\lg (\mathcal{D}_{\infty} - \mathcal{D})$  от времени при постоянном содержании щелочи для фенилового эфира 2,4-динитрофенола (рис.2) показывает, что все экспериментальные точки хорошо укладываются на прямую линию. Следовательно, по исходному динитроэфиру щелочной гидролиз является реакцией первого порядка.

Это подтверждается также и тем, что изменение его концентрации не влияет на величину константы скорости псевдо-первого порядка (рис.2).

Данные, представленные на рисунке 3, показывают, что эти константы также линейно зависят от концентрации щелочи, т.е. и по второму компоненту реакция имеет первый порядок. Таким образом, исследуемый щелочной гидролиз является процессом второго порядка.

Как видно из рисунка I, в случае омыления пара-нитрофенилового эфира 2,4-динитрофеноля в точке 410 мμ, кроме 2,4-динитрофенолята калия, поглощает также паранитрофенолят калия. При этом в уравнении (I) вместо  $\mathcal{D}_{\infty}$  следует подставлять сумму  $\mathcal{D}_{\infty}$  2,4-динитрофенолята +  $\mathcal{D}_{\infty}$  нитрофенолята.

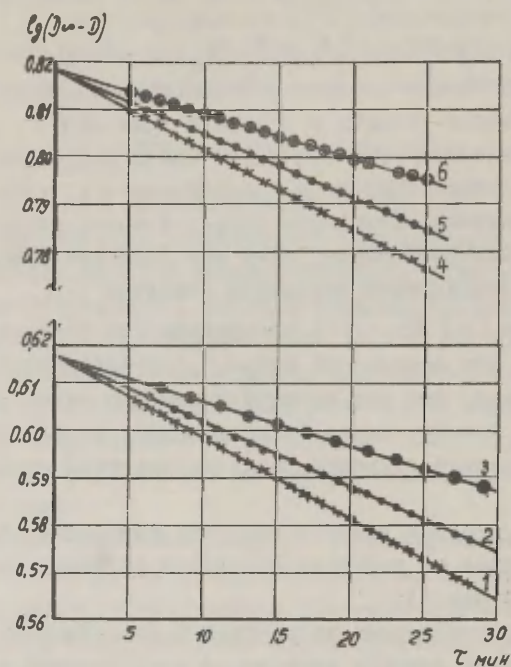


Рис.2. Изменение концентрации фенилового эфира 2,4-динитро-фенола в процессе омыления. Исходная концентрация эфира: 1,2,3 -  $1,92 \times 10^{-4}$  мол/л; 4,5,6 -  $2,99 \times 10^{-4}$  мол/л. Концентрация едкого кали: 1,4-0,155 мол/л; 2,5-0,116 мол/л; 3,6-0,078 мол/л.

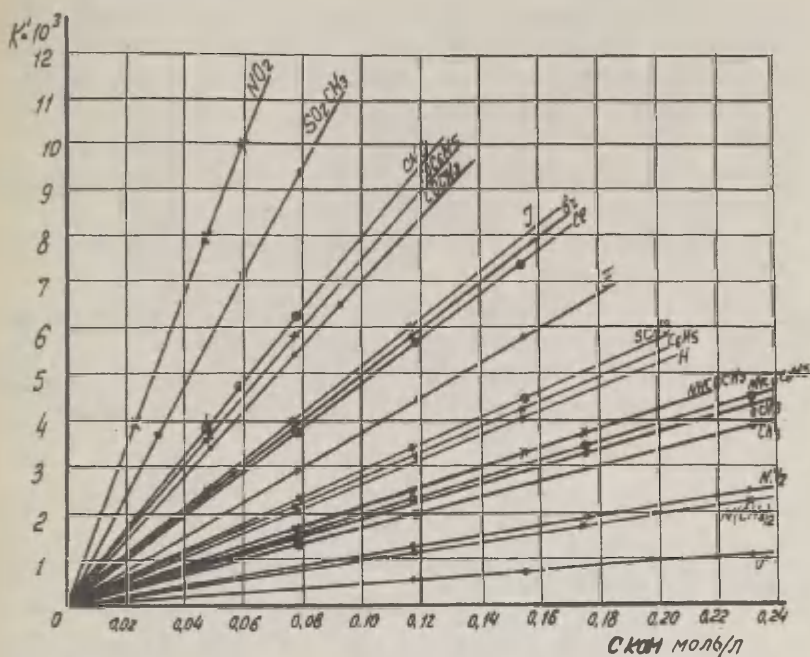


Рис.3. Зависимость константы скорости псевдопервого порядка ( $K^I$ ) от концентрации щелочи при омылении ариловых эфиров 2,4-динитрофенола с различными пара-заместителями.

Если на спектр в точке  $410 \text{ мμ}$  накладывается поглощение исходного эфира (аминозамещенного), то в уравнении (I) необходимо использовать  $D_{\infty} - D_0$ . Величина  $D_0$  соответствует поглощению исходного эфира в начальный момент реакции и находится экстраполяцией к нулевому моменту времени зависимости  $D$  от  $\tau$ . При изучении гидролиза оксифенилового эфира 2,4-динитрофенола необходимо учитывать как поглощение исходного эфира, так и образующегося оксифенолята, т.е. использовать величину  $D_{\infty, 2,4\text{-динитрофенолята}} + D_{\infty, \text{оксифенолята}} - D_0 \text{ оксифи́ра}$ .

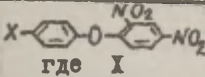
Во всех этих опытах величины  $D_{\infty}$  рассчитывались так же, как было описано выше для 2,4-динитрофенолята калия. Молярные коэффициенты погашения этих соединений, определенные в специальных калибровочных опытах, приведены в таблице I.

Таблица I

№ п/п	Название соединения	$\epsilon$ средн.
1	2,4 - динитрофенолят калия	$12300 \pm 250$
2	пара-нитрофенолят калия	$20000 \pm 550$
3	пара-оксифенолят калия	$12800 \pm 1250$

Построение зависимостей логарифма концентрации исходных эфиров от времени, подобных приведенным на рисунке 2, позволяет по наклону полученных прямых вычислить псевдо-мономолекулярные константы скорости щелочного гидролиза. Путём деления этих констант на концентрацию едкого кали в растворе получены бимолекулярные константы скорости ( $K_I$ ). Данные кинетических измерений, приведенные в таблице 2, являются средними результатами, по крайней мере, трех измерений.

Таблица 2

№ п/п		$K_1^{20^\circ} \times 10^2$ л/мол.мин.	$\lg K_1^{20^\circ}$	$G_n^\circ$ литер <sup>5</sup>	$G_n^\circ$ вычисл.
1	O <sup>-</sup>	0,46(±0,03)	-2,334	-	-0,750
2	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1,00(±0,01)	-2,000	-0,44	
3	NH <sub>2</sub>	1,09(±0,01)	-1,961	-0,38	
4	CH <sub>3</sub>	1,70(±0,01)	-1,768	-0,15	
5	OCH <sub>3</sub>	1,83(±0,01)	-1,736	-0,16	
6	NHCOCH <sub>3</sub>	1,92(±0,01)	-1,719	-	-0,137
7	NHCOCH <sub>3</sub>	2,15(±0,01)	-1,669	-0,03	-0,087
8	COO <sup>-</sup>	2,33(±0,04)	-1,635	-	-0,053
9	H	2,61(±0,08)	-1,584	0,00	
10	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	2,66(±0,04)	-1,575	0,00	+0,005
11	SCN <sub>3</sub>	2,77(±0,08)	-1,557	-	+0,023
12	F	3,75(±0,16)	-1,426	+0,17	
13	Cl	4,88(±0,01)	-1,312	+0,27	
14	Br	5,00(±0,08)	-1,301	+0,26	
15	I	5,25(±0,02)	-1,280	+0,27	
16	COCH <sub>3</sub>	7,17(±0,10)	-1,146	+0,46	
17	COC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	7,69(±0,08)	-1,114	-	+0,466
18	CHO	8,24(±0,08)	-1,085	-	+0,494
19	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	12,3(±0,10)	-0,910	-	+0,669
20	NO <sub>2</sub>	17,0(±0,10)	-0,770	+0,82	

## Обсуждение результатов

Результаты исследований, представленные на рис. I показывают, что в спектре реакционного раствора отсутствует поглощение соответствующее промежуточному комплексу I (в области 510 мμ), который удаётся обнаружить при проведении реакции в высоко полярном растворителе. Этот факт, а также установленный кинетическими измерениями второй порядок реакции щелочного гидролиза указывает, что определяющей скоростью является первая стадия (схема реакции), т.е.

$K_1 \ll K_2$ . Прохождение прямых на рисунке 3 через начало

координат свидетельствует также о том, что изучаемая реакция гидролиза является неравновесной.

Так как результаты кинетических измерений характеризуют первую стадию процесса, то они позволяют выяснить влияние различных заместителей на скорость образования комплекса I. Как видно из строения исходного эфира, действие замещенного арильного радикала может передаваться на реакционный центр через атом кислорода по индукционному механизму. Следовательно, влияние заместителей должно характеризоваться ароматическими индукционными константами  $\sigma^\circ$ .

В соответствии с этим в исследуемой системе обнаружена хорошая линейная корреляция между величинами  $\lg K_1$  и  $\sigma_n^\circ$ , представленная на рисунке 4. В случае двенадцати заместителей, для которых известны литературные значения  $\sigma_n^\circ$ , корреляция соответствует уравнению:

$$\lg K_1 = -1,585 + 1,00\sigma_n^\circ \quad (2)$$

с коэффициентом корреляции  $r = 0,998$  и стандартной ошибкой  $S = 0,025$ .

Такая корреляция констант скоростей изучаемой реакции с ароматическими индукционными константами подтверждает вывод, что скорость реакции лимитируется первой стадией.

Сравнение полученной нами величины константы чувствительности реакции ( $\rho = 1,00$ ) с литературными данными, а также высокий коэффициент корреляции ( $r = 0,998$ ) дает основание предложить изученную реакцию нуклеофильного замещения ариловых эфиров 2,4-динитрофенола гидроксильным ионом в качестве стандартной реакционной серии для вычисления новых значений  $\sigma_n^\circ$ .

Величины  $\sigma_n^\circ$  ряда заместителей, для которых они не были известны в литературе, рассчитаны по уравнению (3) и приведены в таблице 2.

$$\sigma_n^\circ = 1,575 + 0,99\lg K_1 \quad (3)$$

В случае заместителя  $\text{NHCOCH}_3$ , имеющиеся в литературе  $\sigma_n^\circ$ -величины плохо укладываются на корреляционную прямую рисунка 4. Поэтому для него было вычислено новое уточненное значение (таблица 2).



Несмотря на то, что известная величина  $\sigma_n^\circ$  группы  $C_6H_5$  хорошо укладывается на корреляционную прямую, мы сочли необходимым определить для неё новое значение. Эта величина, равная + 0,005, мало отличается от литературной константы (0,00), однако её положительный знак указывает на то, что заместитель  $C_6H_5$  в ароматическом ядре проявляет слабые акцепторные свойства.

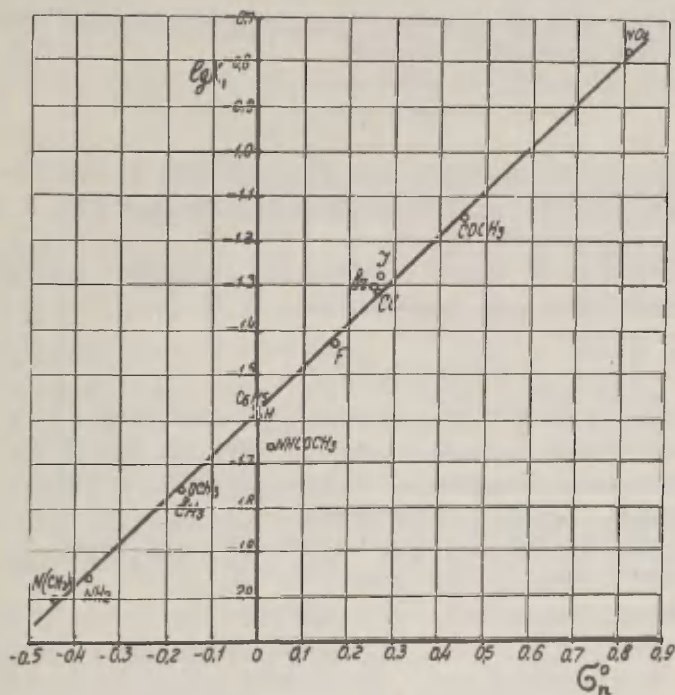


Рис. 4. Зависимость между  $\lg k_1$  и  $\sigma_n^0$ .



Следует отметить, что согласно кинетическим данным относительное расположение заместителей  $\text{CH}_3$  и  $\text{OCH}_3$  отличается от последовательности, установленной другими авторами<sup>5</sup>. Однако, ввиду незначительного различия в их  $\rho_n^\circ$  - величинах такое изменение порядка существенно не сказывается на линейной корреляции (рис.4)

Аналогичная хорошая корреляция  $\rho_{\text{дК}}$  с  $\rho^\circ$  - константами была получена Пальмом с сотрудниками<sup>6,7</sup> при исследовании реакции щелочного гидролиза арилозилатов, в которой также отсутствует прямое полярное сопряжение заместителей с реакционным центром.

Таким образом, обе реакционные серии являются удобными моделями для расчёта новых  $\rho^\circ$  - величин.

## ВЫВОДЫ

1. В реакциях щелочного гидролиза ариловых эфиров 2,4-динитрофенола влияние заместителей на реакционный центр передаётся по индукционному механизму.

2. На основании данных кинетических измерений вычислены новые  $\rho_n^\circ$ -константы ряда заместителей.

## ЛИТЕРАТУРА

1. С.С. Гитис, С.Е. Ранчинская, *Жох*, 29, 2646 (1959)
2. С.С. Гитис, В.И. Трунов-Красовский, *Жох*, 29, 2648 (1959)
3. С.С. Гитис, М.О. Терешкевич, Л.И. Гарус, А.И. Глаз, О.К. Скарре, *Жох*, 31, 2902 (1961).
4. С.С. Гитис, А.В. Иванов, *Жох*, 34, 3390 (1964); *ЖОрХ*, 1, 901 (1965), *ЖОрХ*, 2, 112 (1966).
5. В.А. Пальм, *Успехи химии*, 30, 1969 (1961).
6. В.М. Маремьяэ, В.А. Пальм, Реакционная способность органических соединений, 1 вып.2, 85 (1964); 2, вып. 3 (5), 19 (1965); 2, вып. 3 (5), 209 (1965).
7. В.М. Маремьяэ, Ю.Б. Асенбуш, Реакционная способность органических соединений, 2, вып.1, 83 (1965).

The Kinetics of the Alkaline Hydrolysis of para-Substituted  
Aryl Esters of 2,4-Dinitrophenol.

S.S. Gitis, A.V. Ivanov, A.J. Kaminski, Z.A. Kozina.  
Institute of monomers (Tula)

Received August 26, 1966.

S U M M A R Y

In this investigation the accurate measurements of the kinetics of the alkaline hydrolysis of substituted aryl esters of 2,4-dinitrophenol have been carried out. The substituted aryl esters were prepared using the transesterification.

For the rate measurements the spectrophotometric technique was used. All the measurements were made at 20°C. The pseudounimolecular constants  $K'$  obtained were proportional to the concentration of alkali (see Fig.3). So the bimolecular rate constants  $K_1$  were calculated from the slopes of the plot in the Fig.3. The values of  $K_1$  are presented in Table 2.

The  $SN_2$  mechanism was proved. In this reaction series the influence of substituents is transmitted by aromatic induction effect. Thus the plots of  $\lg K_1$  versus  $\sigma_n^\circ$  are linear (Fig.4). The excellent correlation for 12 substituents was obtained. The comparatively high value of  $\rho$  (see eq. 2) and the precision of the data obtained allow us to consider this reaction to be a suitable standard for the estimation of the  $\sigma_n^\circ$  values.

The new  $\sigma_n^\circ$  values were calculated and listed in Table 2.

# КИНЕТИКА ПЕРЕГРУППИРОВКИ КУМИЛПЕРБЕНЗОАТОВ С ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ В КУМИЛЬНОЙ ГРУППЕ

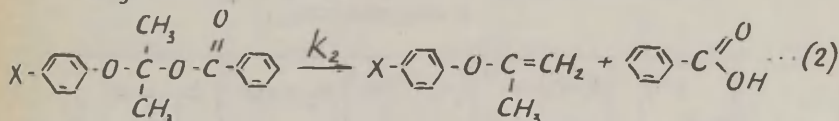
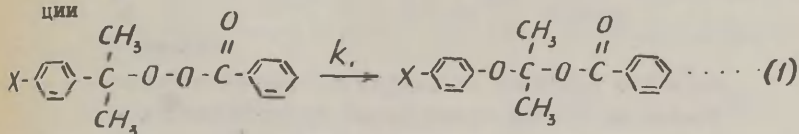
Н.В.Яблокова, В.А.Яблоков, А.П.Тарабарина, М.А.Дикий  
Горьковский государственный университет им Н.И.Лобачевского  
Львовский политехнический институт

Поступило 27 сентября 1966 г.

Скорость перегруппировки кумилпербензоата и его производных, содержащих заместители в пара положении бензоатной группы, увеличивается в ряду  $\text{CH}_3 < \text{H} < \text{Br} < \text{NO}_2$ .<sup>I</sup> Следовало ожидать, что те же заместители должны оказывать прямо противоположное действие на скорость реакции, если их ввести в пара положение бензольного кольца алкильной группы перэфира. С этой целью исследована кинетика перегруппировки пара-хлор-, пара-бром- и пара-нитро-кумилпербензоатов в метаноле, ледяной уксусной кислоте и хлорбензоле.

В метаноле и ледяной уксусной кислоте пара-бромкумилпербензоат перегруппировывается с заметной скоростью при температурах 30–70°C. Параметры  $k_0$  и  $E$  в уравнении Аррениуса для этого перэфира соответственно равны  $5 \cdot 10^{13} \text{ сек}^{-1}$ , 26,2 ккал в метаноле и  $4 \cdot 10^{12} \text{ сек}^{-1}$ , 23,8 ккал в ледяной уксусной кислоте при 70°C. Пара-хлоркумилпербензоат не перегруппировывается в метаноле при 50° и очень медленно перегруппировывается в ледяной уксусной кислоте при 70°C. Со временем скорость перегруппировки резко понижается и не описывается уравнением реакции первого порядка. Пара-нитрокумилпербензоат при температуре 70°C остается без изменений в течение многих часов как в метаноле, так и в ледяной уксусной кислоте. Невысокие скорости или полное отсутствие перегруппировки в указанных растворителях можно объяснить уменьшением степени поляризации связи –O–O– за счет электрофильных заместителей. Не исключено, что заместители изменяют механизм превращения перэфиров от гетеролитической перегруппировки до гомолитического разрыва перекисной связи –O–O–. Чтобы проверить та-

кое предположение был изучен термораспад перэфиров в хлорбензоле при температурах 90–120°C в отсутствии воздуха. Результаты анализа продуктов реакции показывают, что основным процессом является гетеролитическая перегруппировка. Образование непредельного эфира и бензойной кислоты согласуется с приводимой ниже схемой реакции



Таким образом заместители X не изменяют механизма превращения перэфиров на гомолитический.

Для кумилпербензоата еще ранее была предложена приведенная выше схема превращения<sup>2</sup>. Мы попытались провести количественный расчет констант скоростей отдельных стадий. Исходя из предполагаемой схемы реакции, константы скорости  $k_1$  и  $k_2$  должны быть связаны между собой следующим уравнением

$$y = a \left( 1 - \frac{k_2}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t} + \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_2 t} \right) \dots \dots (3)$$

где  $a$  — начальная концентрация перэфира,  $y$  — текущая концентрация непредельного эфира.

Нами установлено, что концентрация перэфира убывает значительно быстрее, чем нарастает концентрация непредельного эфира. Следовательно, случай, когда  $k_2 \gg k_1$ , исключается. При  $k_2 \leq k_1$  решение уравнения /3/ не дает действительных корней. Предполагаемый нами процесс удовлетворительно описывается уравнением

$$x - y = \frac{ak_1}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t} \dots \dots \dots (4)$$

когда  $k_2 > k_1$ ;  $X$  — текущая концентрация промежуточного продукта перегруппировки диметилфенилоксиметилбензоата.

Результаты расчета констант скоростей отдельных стадий процесса приведены в таблице I.

Таблица I

Значения констант скоростей и энергий активации отдельных стадий превращения кумилпербензоата в хлорбензоле

$T^{\circ}C$	$k_1 \cdot 10^5, \text{сек}^{-1}$	$k_2 \cdot 10^3, \text{сек}^{-1}$	$E_1, \text{ккал}$	$E_2, \text{ккал}$
80	7,15	0,3	27,6	24
90	22,4	0,9		
100	58,4	2		
110	170	5		

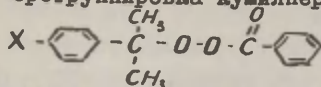
Нам кажется маловероятным образование неопределенного эфира путем превращения кумилпербензоата в шестичленном циклическом комплексе<sup>3</sup>. Последнее было бы справедливым, если количество перегруппировавшегося пераэфира всегда было бы эквивалентно количеству образовавшегося  $\alpha$ -метилвинилфенилового эфира, чего в действительности не наблюдается.

В статье Уинштейна и Робинсона<sup>4</sup> указывается, что константы скорости перегруппировки кумилпер-пара-нитробензоатов, содержащих заместители в пара положении бензольного кольца кумильной группы, описываются уравнением Гаммета со значением  $\rho = -5,1$

Мы установили, что для наших пераэфиров правило линейной зависимости между изменениями свободных энергий в форме уравнения Гаммета не выполняется /табл 2/.

Таблица 2

Перегруппировка кумилпербензоатов строения



в хлорбензоле

X	T° C	k · 10 <sup>5</sup> , сек <sup>-1</sup>	E, ккал	
H-	80	7,15	27,6	0,000
	90	22,4		
	100	58,4		
	110	170		
Cl -	90	3,0	29,0	+0,227
	100	19,2		
	110	41		
	120	114		
Br -	90	7,7	28,6	+0,232
	100	26,8		
	110	58,4		
	120	137		
NO <sub>2</sub> -	100	9,45	30,9	+0,778
	110	28,3		
	120	77,5		

Очевидно это связано с тем, что для изученной нами реакционной серии переменным является не только заместитель, но и реакционный центр. В реакционном центре происходит перегруппировка, связанная с миграцией фенольной группы /содержащей заместитель/ от атома углерода к кислороду. При этом всякий раз изменение заместителя X изменяет мигрирующую группу и её миграционную способность.

#### Экспериментальная часть

Перэфиры, исключая кумилпербензоат<sup>5</sup>, синтезированы и описаны впервые. В качестве исходных ре-



агентов были получены соответствующие гидроперекиси<sup>6</sup>. Пара-хлор-кумилпербензоат и пара-бром-кумилпербензоат синтезированы из 100%-ной натриевой соли соответствующей гидроперекиси и хлористого бензоила /взятого в избытке/ в растворе толуола при температуре  $-10 - 0^{\circ}\text{C}$ . /Натриевую соль гидроперекиси получали в толуоле взаимодействием гидроперекиси с амидом натрия/. Перэфир после отгонки растворителя при пониженном давлении и комнатной температуре очищали перекристаллизацией из петролейного эфира или молекулярной отгонкой следов растворителя и хлористого бензоила. Пара-хлор-кумилпербензоат – бесцветная жидкость, содержащая 97% перекисного кислорода и образующая при гидролизе 96% бензойной кислоты от теоретически рассчитанного. Молекулярный вес в бензоле, определенный криоскопическим методом, равен 275 ; рассчитанный по формуле  $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{ClO}_3$  равен 290,8.

Пара-бром-кумилпербензоат – бесцветные кристаллы, т.пл.  $64-65^{\circ}\text{C}$ . Полученное соединение содержало 100% перекисного кислорода и образовывало при гидролизе 100% бензойной кислоты от теоретически рассчитанного. Молекулярный вес, определенный в бензоле криоскопически равен 325; рассчитанный по формуле  $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{BrO}_3$  равен 335,2.

Пара-нитро-кумилпербензоат синтезировали из соответствующей гидроперекиси и хлористого бензоила /50%-ный избыток от стехиометрического количества/ при температуре  $20-30^{\circ}\text{C}$  в среде пиридина. Через 24 часа к реакционной массе добавляли небольшое количество серного эфира и промывали полученную смесь 10%-ной соляной кислотой и, затем, водой. Раствор перэфира в серном эфире сушили безводным сернокислым магнием и растворитель отгоняли при пониженном давлении. Остатки растворителя удаляли молекулярной отгонкой. Полученный маслянистый продукт соломенно-желтого цвета содержал 97,5% перекисного кислорода и 97% кислоты /после гидролиза/ от теоретически рассчитанного. Молекулярный вес в бензоле, определенный криоскопическим методом, равен 274 ; рассчитанный по формуле  $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{O}_5$  равен 301,3.



Использованные нами растворители были очищены общепринятыми методами.

З а с к о р о с т ь ю перегруппировки перэфиров следили по изменению концентрации перекисного кислорода как описано ранее<sup>1</sup>. Начальная концентрация перэфира в метаноле и ледяной уксусной кислоте была 0,05 моль/л. Исследование перегруппировки перэфиров в хлорбензоле проводили следующими образом. В ампулы заливали раствор перэфира /0,1 моль/л/ по 2 мл в каждую. Заморозив раствор в ампуле жидким азотом или смесью ацетона с сухим льдом делали на ампуле перетяжку. Откачивали воздух, нагревая ампулу до комнатной температуры, удаляя тем самым растворенные газы. Операцию повторяли. Затем запаянные ампулы помещали в термостат и через определенные промежутки времени вынимали по одной ампуле. Пробы анализировали на содержание перекисного кислорода. Предварительно было установлено, что значение константы скорости перегруппировки не зависит от изменения начальной концентрации перэфира от 0,05 до 0,20 моль/л.

Концентрацию непредельного эфира после окончания реакции определяли по методике<sup>7</sup>, предварительно экстрагировав из реакционной массы бензойную кислоту. Количество соответствующего непредельного эфира составляло 0,87–0,95 моля на моль прореагировавшего перэфира.

За скоростью накопления непредельного эфира в реакции перегруппировки кумилпербензоата следили спектроскопически. Было установлено, что  $\alpha$ -метилвинилфениловый эфир дает характерную частоту  $505\text{ см}^{-1}$ , по изменению интенсивности которой можно установить концентрацию непредельного эфира в реакционной смеси.

#### Л и т е р а т у р а

1. Н.В.Яблокова, В.А.Яблоков, В.А.Шушунов, Кинетика и катализ, 2, 165 /1966/.
2. Н.В.Яблокова, В.А.Яблоков, О.Ф.Рачкова, этот сборник 3, вып. 2, 223 /1966/.

3. Я.К.Сиркин, И.И.Монсеев, Успехи химии, 29, 425 /1960/.
4. S.Winetein, G.C.Robinson, J.Amer. Chem.Soc.,  
80, 425 /1958/.
5. H.Hock, H.Kropf, Ber., 88, 1544 /1955/.
6. М.А.Димий, Т.И.Прокенко, ХОХ, 33, 1360 /1963/.
7. R.W.Martin, Anal. Chem., 21, 921 /1949/.

# The Kinetics of the Rearrangement of the Substituted Cumylperbenzoates

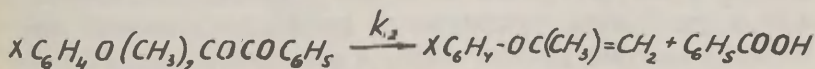
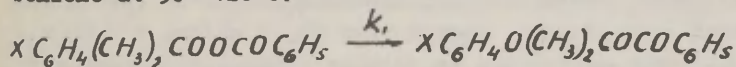
N.V.Yablokova, V.A.Yablokov, A.P.Tarabarina, M.A.Diki  
Gorki State University  
Lvov Politechnical Institute

Received September 27, 1966

Cumylperbenzoates, bearing  $\text{NO}_2$ -,  $\text{Cl}$ - and  $\text{Br}$ - substituents in para position of cumyl radical, have been prepared. Kinetic studies of the decomposition of cumylperbenzoates in methanol, acetic acid and chlorobenzene have been carried out. p-Bromo-cumylperbenzoate underwent rearrangement in methanol and acetic acid at  $30$ - $70^\circ\text{C}$ . Parameters  $k_0$  and  $E$  in equation  $k = k_0 e^{-E/RT}$  for this perester are  $5 \times 10^{13} \text{sec}^{-1}$ ,  $26,2 \text{ kkal}$  in methanol and  $4 \times 10^{12} \text{sec}^{-1}$  and  $23,8 \text{ kkal}$  in acetic acid at  $70^\circ$ .

p-Chloro-cumylperbenzoate did not decompose in methanol at  $50^\circ\text{C}$  and rearranged very slowly in acetic acid. In these solvents p-nitro-cumylperbenzoate was stable at  $30$ - $70^\circ\text{C}$ . This fact is in accordance with the polarizability of the  $-\text{O}-\text{O}-$  link.

An unsaturated ether has been isolated as the product of rearrangement of cumylperbenzoate in chlorobenzene at  $90$ - $120^\circ\text{C}$ .



The rate constants  $k_1$  and  $k_2$  have been calculated. The rate constants of rearrangement of the substituted cumylperbenzoates are not correlated with Hammett  $\sigma$ .

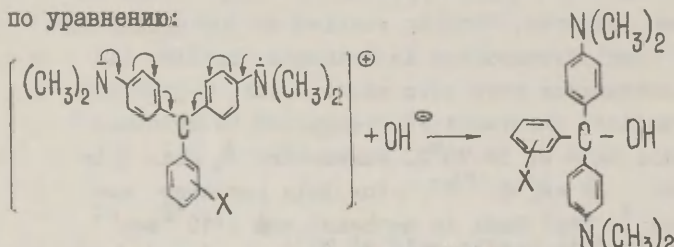
# ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ПРОЦЕССА ОБРАЗОВАНИЯ АМИНОТРИФЕНИЛКАРБИНОЛОВ

Г.С.Идлис, О.Ф.Гинзбург

Ленинградский технологический институт им.Ленсовета

Поступило 20 октября 1966г

В предыдущих сообщениях <sup>1,2</sup> было показано, что в реакции превращения красителей ряда Малахитового Зеленого (МЗ) в карбинольные основания, протекающей в водно-щелочной среде по уравнению:



имеет место компенсационный эффект (КЭФ). Вывод о наличии КЭФ в данной реакционной серии был сделан на основании изучения зависимости  $E = f(\lg A)$ . В то же время рядом авторов <sup>3-5</sup> было показано, что наиболее корректным доказательством существования КЭФ является анализ зависимости  $\lg k_1 = f(\lg k_2)$  или  $E = f(\lg k)$ .

На рис.1 построен график зависимости  $E$  от  $\lg k$ , из рассмотрения которого видно, что линейное соотношение между сопоставляемыми величинами наблюдается в девяти из тринадцати изученных мета- и пара- производных МЗ, а именно для МЗ и его  $\text{CH}_3$ -,  $\text{OCH}_3$ -,  $\text{Cl}$ -,  $\text{Br}$ - замещенных (прямая 1, наклон  $\alpha_1 = 10.6$ ,  $r = 0.994$ ). Отклонения от линейной зависимости имеют место в случае реакций нитро- и аминопроизводных МЗ.

Наличие КЭФ было обнаружено также для ряда реакций орто- производных МЗ, содержащих заместители  $\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ ,  $\text{CH}_3$  и  $\text{OCH}_3$  (прямая 2, наклон  $\alpha_2 = 10.7$ ,  $r = 0.995$ ). Отклонения от линейной зависимости наблюдаются для реакций орто-нитро- и сульфо- производных МЗ.

Величина изокINETической температуры ( $T_{\text{изок}}$ ) была уста-

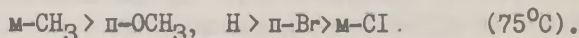
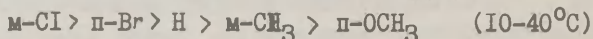


Таблица I.

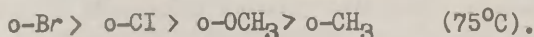
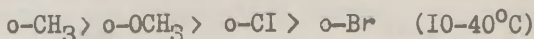
Бимолекулярные константы  $k$  (л/моль сек) скорости превращения производных МЗ и карбинольные основания

№ п/п	Заместитель X	328°K	338°K	348°K
I	2	3	4	5
I	H	20,4 $\pm$ 1,22	38,0 $\pm$ 2,10	67,0 $\pm$ 3,15
2	m-Cl	19,0 $\pm$ 0,80	33,1 $\pm$ 1,47	57,0 $\pm$ 2,30
3	p-Br	19,7 $\pm$ 0,80	34,0 $\pm$ 1,60	60,5 $\pm$ 2,50
4	m-CH <sub>3</sub>	18,8 $\pm$ 0,87	38,3 $\pm$ 1,40	71,1 $\pm$ 2,90
5	p-OCH <sub>3</sub>	17,4 $\pm$ 0,65	34,9 $\pm$ 1,70	66,2 $\pm$ 3,20
6	o-NO <sub>2</sub>	3,08 $\pm$ 0,16	7,10 $\pm$ 0,36	13,2 $\pm$ 0,60
7	o-CH <sub>3</sub>	2,56 $\pm$ 0,12	5,61 $\pm$ 0,25	10,2 $\pm$ 0,52
8	o-OCH <sub>3</sub>	2,19 $\pm$ 0,16	5,27 $\pm$ 0,35	11,2 $\pm$ 0,55
9	o-Cl	2,35 $\pm$ 0,15	6,35 $\pm$ 0,27	14,3 $\pm$ 0,66
10	o-Br	2,28 $\pm$ 0,14	6,90 $\pm$ 0,28	16,2 $\pm$ 0,75
11	o-SO <sub>3</sub> H	0,14 $\pm$ 0,01	0,50 $\pm$ 0,02	0,88 $\pm$ 0,04

чивание МЗ и его m-Cl, p-Br, m-CH<sub>3</sub>-производных протекает приблизительно с одинаковой скоростью. При  $T > T_{\text{изок}}$ , в соответствии с теоретическими представлениями, имеет место инверсия знака константы реакции  $\beta$ . Об этом свидетельствует тот факт, что при  $T > T_{\text{изок}}$  заместители по своему влиянию на скорость реакции (I) располагаются в иной ряд, чем при  $T < T_{\text{изок}}$ :



При  $T \approx T_{\text{изок}}$  обезпечивание o-Cl, o-Br, o-OCH<sub>3</sub> и o-CH<sub>3</sub>-производных МЗ происходит приблизительно с одной скоростью. При  $T > T_{\text{изок}}$  имеет место инверсия относительного влияния орто-заместителей на скорость реакции (I). Поэтому при  $T > T_{\text{изок}}$  заместители по своему влиянию на скорость реакции (I) располагаются в иной ряд, чем при  $T < T_{\text{изок}}$ :





В то же время результаты, полученные при изучении скорости превращения  $o\text{-NO}_2$  МЗ и  $o\text{-SO}_3^-$  МЗ в соответствующие карбинолы подтверждают для этих реакций отклонение от КЭФ, установленное ранее.

Таким образом, экспериментальная проверка подтверждает хорошее выполнение КЭФ в группе реакций производных МЗ, что свидетельствует, как показал В.А.Палым <sup>7</sup>, об однородном взаимодействии структурных параметров, определяющих реакционную способность этих соединений.

Исходя из общих закономерностей кинетики реакций в растворах и современных представлений о природе сопряженно-карбониевых ионов, можно предположить, что реакционная способность красителей ряда МЗ определяется двумя факторами. Во-первых, величиной энергии делокализации, стабилизирующей молекулы карбокатионов, и, во-вторых, степенью гидратации этих ионов. Структурные изменения в катионе МЗ двояким образом влияют на скорость реакции (I). Так, электроноакцепторные заместители в мета- и пара-положениях к карбониевому центру увеличивают  $\delta^+$ -заряд на последнем и облегчают присоединение нуклеофильного реагента. Однако возрастание концентрации положительного заряда на центральном С-атоме одновременно увеличивает способность к сольватации замещенного карбокатиона по сравнению с незамещенным. Это должно увеличить энергию активации образования карбинольного основания, поскольку повышение степени гидратации ионов снижает их потенциальную энергию.

Наличие КЭФ для группы реакций производных МЗ показывает, что в этом ряду соблюдается постоянное соотношение между изменением двух факторов, определяющих скорость реакции (I). Введение в молекулу МЗ нитрогруппы нарушает это соотношение. Известно, что для карбокатионов, в молекулы которых введены нитрогруппы, характерно повышение способности к сольватации <sup>8</sup>. Вероятно, это имеет место и в данной реакционной серии. Из рассмотрения рис. I видно, что  $\lg k$  реакций  $p\text{-NO}_2$  МЗ и  $m\text{-NO}_2$  МЗ соответствуют большие значения  $E$ , чем это можно было бы ожидать, исходя из зависимости, выраженной прямой I. Это свидетельствует в пользу предположения об увеличении сольватационной составляющей в суммарной  $E$  этих ре-

акций.

Из рис. I видно, что  $\lg k$  реакций  $p\text{-NH}_2$  МЗ и  $p\text{-N(CH}_3)_2$  МЗ соответствуют меньшие значения  $E$ , чем это можно ожидать, судя по прямой I. Сильное электронодонорное влияние аминогрупп, включающее эффект прямого полярного сопряжения, должно значительно уменьшить  $\delta^+$ -заряд на центральном С-атоме по сравнению с другими красителями и вызвать увеличение  $E$ . Однако для этих реакций наблюдается противоположный характер отклонения значений  $E$  от прямой I. Вероятно, эти соединения сольватированы меньше других производных МЗ, для которых наблюдается КЭФ. В пользу этого предположения говорит и тот факт, что на рис. I точка для  $p\text{-NH}_2$  МЗ расположена ближе к прямой I, чем точка для  $p\text{-N(CH}_3)_2$  МЗ. Известно, что первичные амины сольватированы больше третичных за счет водородной связи, образуемой водородными атомами аминогруппы с молекулами воды.

По-видимому, отклонения от КЭФ, наблюдаемое в ряду орто-производных МЗ, связаны с тем, что в случае  $o\text{-NO}_2$  МЗ снижается, а в случае  $o\text{-SO}_3^-$  МЗ резко возрастают пространственные затруднения сольватации реакционного центра, характерные для орто-производных МЗ.

Несомненно, что объяснения отклонений от КЭФ, изложенные выше, носят полуквантитативный характер и не являются достаточно строгими. Более полное представление о причинах этих отклонений можно было бы получить, определив теплоту сольватации ионов трифенилметановых красителей. Однако эта задача весьма сложна, поскольку для этих красителей характерно специфическое взаимодействие с растворителем<sup>9</sup>.

В табл. 2 приведены величины параметров активации процесса превращения красителей группы МЗ в карбинольные основания. Анализ значений  $\Delta S^*$ , указанных в этой таблице, позволяет сделать некоторые предположения о строении переходного состояния, возникающего в реакции (I). В ряду мета- и пара-производных МЗ величина  $\Delta S^*$  последовательно уменьшается по мере усиления электроноакцепторного характера заместителей, т.е. в рассматриваемом ряду возрастает степень упорядоченности переходного состояния по сравнению с исходным<sup>10</sup>, и оно все более напоминает ионную пару. В то же время, как вид-

но из табл.2, для всех орто-производных МЗ  $\Delta\Delta S^*$  - положительная величина. Этот факт свидетельствует о значительном снижении степени гидратации карбокатионов за счет пространственных затруднений сольватации реакционного центра в исходном и особенно в переходном состоянии. По-видимому, активный комплекс в этом ряду менее полярен, чем в случае мета- и пара-производных МЗ. В пользу существования такого различия в природе двух переходных состояний говорит также и результат анализа зависимости  $\lg k = f(\lg K_p)^{II}$ .

Таблица 2.

Параметры активации процесса образования  
аминотрифенилкарбинолов

№ п/п	Заместитель X	$\Delta H^*$ ккал/М	$\Delta S^*$ энт.ед.	$\Delta\Delta H^*$ ккал/М	$\Delta\Delta S^*$ энт.ед.
1.	H	13.71±0.16	-10.87±0.88	-	-
2.	п-NO <sub>2</sub>	10.79±0.35	-19.04±1.20	-2.92	-8.17
3.	м-NO <sub>2</sub>	11.26±0.19	-17.69±0.67	-2.45	-6.82
4.	п-Cl	12.18±0.21	-15.56±0.71	-1.53	-4.69
5.	м-Cl	11.81±0.30	-16.66±0.90	-1.89	-5.79
6.	п-Br	12.05±0.25	-15.92±0.78	-1.66	-5.05
7.	м-Br	11.61±0.20	-17.34±0.67	-2.10	-6.47
8.	п-CH <sub>3</sub>	14.29±0.20	-9.31±0.64	+0.58	+1.56
9.	м-CH <sub>3</sub>	14.07±0.25	-9.81±0.78	+0.36	+1.06
10.	п-OCH <sub>3</sub>	14.91±0.15	-7.52±0.50	+1.20	+3.35
11.	м-OCH <sub>3</sub>	13.21±0.17	-12.43±0.52	-0.50	-1.56
12.	п-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	14.91±0.15	-10.02±0.50	+1.20	+0.85
13.	п-NH <sub>2</sub>	17.01±0.20	-2.20±0.67	+3.31	+8.67
14.	о-NO <sub>2</sub>	15.01±0.15	-10.52±0.50	+1.30	+0.35
15.	о-CH <sub>3</sub>	15.54±0.17	-9.38±0.54	+1.83	+1.49
16.	о-OCH <sub>3</sub>	16.56±0.11	-6.41±0.47	+2.85	+4.46
17.	о-Cl	19.61±0.22	+3.02±0.59	+5.90	+13.89
18.	о-Br	20.69±0.20	+6.27±0.55	+6.98	+17.14
19.	о-SO <sub>3</sub> H	22.82±0.35	+7.23±0.70	+9.70	+18.10

## Литература

1. Г.С.Идлис, О.Ф.Гинабург, настоящий сборник, том. 2, вып. 4 /6/, стр.46, /1965/.
2. Г.С.Идлис, О.Ф.Гинабург, настоящий сборник, том 2, вып. 4 /6/, стр.53, /1965/.
3. Б.А.Пальм, Р.В.Визгер, Доклады АН СССР, 142, 1091, /1962/.
4. O.Exner, Collec.Czech.Chem. Commun., 29, 1094, (1964).
5. M.Malawski, Roczn. Chem., 38, 137, (1964).
6. P.C.Petersen, J.Org.Chem., 29, 3133, (1964).
7. Б.А.Пальм, настоящий сборник, том 1, вып.1, стр.3, /1964/.
8. E.M. Arnett, R.D.Bushick, J.Am.Chem.Soc., 86, 1564, (1964).
9. J.C.Turgeon, V.K.La Mer, J.Am.Chem.Soc., 74, 5988, (1952).
10. Г.Беккер, Введение в электронную теорию органических реакций, Мир, М., 1965, стр.113.
11. Г.С.Идлис, О.Ф.Гинабург, ЖОрХ, 2, 1284, /1966/.

THE STUDY OF KINETICS OF FORMATION OF THE  
AMINOTRIPHENYLCARBINOLS

G.S.Idlis, O.F.Ginsburg

Lensoviet Technological Institute, Leningrad.

Received October 20, 1966.

S U M M A R Y

The kinetics of alkaline fading of 19 triphenylmethane dyes in aqueous solutions of KOH is studied. On the foundation of analysis of  $\lg(k/T)$  v.  $1/T$  - dependence the existence of the compensation effect in this group of reactions is confirmed, the fact has been settled earlier by analysis of  $E$  v.  $IgA$  - dependence. The existence of the isokinetic temperature in this series of reactions is confirmed one being the same both for m-, p- and o-derivatives of the Malachite Green. The assumption is made the compensation effect is due to the relation between the delocalization energy (which stabilize the carbonium ion) and the heat of solvation is linear in this reaction series. This relation is disturbed on introducing of strong electron-withdrawing (nitro-groups) or electron-releasing (p-amino- or p-dimethylaminogroups) substituents in the Malachite Green molecule.

On the foundation of the results of analysis of  $\Delta S^\ddagger$ -values the assumption is made the transition state in the case of o-derivatives of the Malachite Green is less polar, than that of its m- and p-derivatives. This assumption is also confirmed by studying of dependence between rate and equilibrium constants of this reaction.



Влияние полярности среды на скорость гидролиза  
двуядерных ароматических сульфохлоридов.

И.Е. Качанко, Р.В. Визгер

Львовский политехнический институт, каф. общей  
и неорганической химии. Львов, УССР.

Поступило 9 июня, 1966 г.

В настоящей работе было изучено влияние полярности среды на кинетику гидролиза двуядерных моно- и дисульфохлоридов. Ввиду плохой растворимости сульфохлоридов, особенно при увеличении содержания воды в растворителе, мы для изучения скорости гидролиза использовали метод электропроводности. Опыты проводились при  $30^\circ \pm 0,005^\circ$  в 70, 40 и 20% диоксано-водных /д-в/ растворах /по объему/. Диоксан очищался по методу<sup>1</sup>. Концентрация сульфохлоридов составляла  $\sim 0,005$  моля/л.

Если бы между проводимостью и концентрацией существовала линейная зависимость, то было бы применимо уравнение

$$k = \frac{2,303}{t} \lg \frac{x_\infty - x_0}{x_\infty - x_t} \quad /1/$$

для определения зависимости  $x$  от концентрации были произведены измерения  $x$  для различных концентраций дифенилсульфохлорида при  $30^\circ$  в 70% д-в растворе, рассчитаны значения эквивалентной электропроводности  $\lambda$  по уравнению  $\lambda = \frac{x}{c} \cdot 100$  /табл. 1/ и построена графическая зависимость  $\lambda$  по  $\sqrt{c}$  /рис. 1/ в соответствии с уравнением  $\lambda = \lambda_\infty - A\sqrt{c}$ ; из последнего уравнения и рис. 1 по тангенсу угла наклона была определена величина  $A$ , которая оказалась равной 131,94, и вычислен поправочный коэффициент  $Z$ .



$$\bar{x} = \frac{A}{\lambda^{1/2}} = 0,225$$

Уравнение /1/ преобразовано и в окончательном имело вид:

$$K = \frac{2,303}{t} \left[ \log \frac{x_{\infty} - x_0}{x_{\infty} - x} + \log \frac{1 + \bar{x} \sqrt{x_{\infty} - x_0}}{1 + \bar{x} \frac{(x_{\infty} - x_0)^{1/2} - (x - x_0)^{1/2}}{x_{\infty} - x}} \right] / 2 /$$

Расчет констант скоростей гидролиза по уравнению /1/ и /2/ приведен в табл. /2/.

Таблица 1.

Электропроводность раствора дифенилсульфохлорида в зависимости от концентрации / 30,70% д-в раствор/. Постоянная сосуда 0,360.

Конц. в моль/л	Конц. в г-моль/л. С	$\sqrt{C}$	$R_x$	$x$	$\lambda$
0,00626	0,01252	0,112	1000.0,5375	0,000669	54,4
0,00313	0,00626	0,079	1000,0,967	0,000372	59,4
0,00565	0,00313	0,056	1000.1,78	0,000200	63,9
0,0007825	0,001565	0,0395	1000.0,3577	0,000101	64,5
0,0003912	0,0007824	0,0089	1000.0,67	0,0000537	68,6
0,0001956	0,0003912	0,0063	1000.1,34	0,0000268	68,5

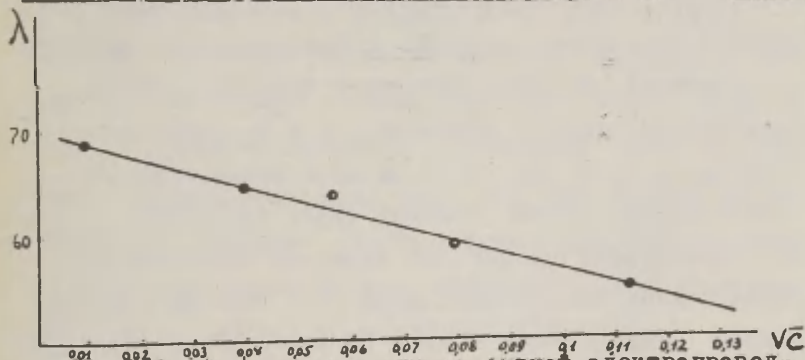


Рис. 1. Зависимость эквивалентной электропроводности от концентрации.

Таблица 2.

Расчет констант скоростей гидролиза дифенилсульfoxлорида /30° 70% д-в раствор/ по уравнению /1/ -  $K_1$  и по уравнению /2/ -  $K'_1$ , размерность сек.<sup>-1</sup>

Постоянная сосуда 0,358.

№ пп	t сек	R <sub>x</sub>	x	$K \cdot 10^4$	$K' \cdot 10^4$
1.	800	10000.0,85	0,0000431	0,828	0,802
2.	1267	10000.0,55	0,0000555	0,817	0,800
3.	1795	10000.0,40	0,0000900	0,803	0,788
4.	5405	1000.1,5	0,000240	0,820	0,798
5.	9720	1000.1,025	0,000351	0,764	0,760
6.	12000	1000.0,90	0,000400	0,759	0,757
			0,000669	0,798	0,782

$$K_1 = 4,79 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}; \quad K'_1 = 4,69 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}.$$

Данные табл. 2 показывают, что с уменьшением концентрации сульфохлорида константы скорости гидролиза постепенно падают, введение поправочного коэффициента  $\chi$  несколько снижает наблюдаемое падение, хотя в среднем отклонение в величинах  $K_1$  и  $K'_1$  довольно не большое, а если работать с низкими концентрациями ~ 0,005 моля/л, то эти различия будут еще меньше. Поэтому в дальнейшем при расчете констант скоростей мы пользовались только уравнением /1/. Ниже мы приводим данные параллельных опытов по определению константы скорости гидролиза бензофенонсульfoxлорида /30°, 40% д-в раствор / с помощью метода электропроводности, рас-

считанные по уравнению /I/.

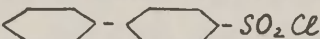

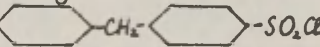
Таблица 3.

$t$ сек.	$x_t$	$k$	$t$ сек.	$x_t$	$k$
50	0,0000060	0,00218	40	0,0000038	0,00218
240	0,0000221	0,00190	105	0,0000085	0,00196
365	0,0000300	0,00199	165	0,0000126	0,00196
510	0,0000368	0,00197	250	0,0000175	0,00193
810	0,0000458	0,00192	370	0,0000235	0,00196
1410	0,0000547	0,00203	605	0,0000315	0,00194
$x_{\infty}$	0,0000580	$k_{\infty}$	850	0,0000363	0,00191
			$\infty$	0,0000455	$k_{\infty}$

Константа скорости гидролиза дифенилсульфохлорида, определенная в аналогичных условиях методом отбора проб, составляет  $4,41 \text{ мин}^{-1}$  /несколько меньше/, но, учитывая возможности этого метода, следует отметить хорошую сходимость констант скоростей гидролиза, определенных обоими методами, (табл.2). Влияние полярности среды нами было исследовано на нескольких двуйдерных сульфохлоридах — дифенилсульфохлориде, бензофенонмоносульфохлориде, дифенилметандисульфохлориде в 70, 40 и 20 % д-в растворах при  $30^\circ$  /табл.4/.

Таблица 4.

Влияние полярности среды на скорость гидролиза  
двухядерных сульфохлоридов.

Сульфохлорид	Димоксан-водный раствор $k_{30} \cdot 10^3 \text{ мин}^{-1}$		
	70%	40%	20%
 - $\text{SO}_2\text{Cl}$	4,37	26,65	46,8
 - $\text{SO}_2\text{Cl}$	20,30	120,00	211,00
$\text{ClO}_2\text{S}$  - $\text{SO}_2\text{Cl}$	6,12	43,00	-

При переходе от 70% к 40% д-в растворам константы скорости гидролиза увеличиваются в 6-7 раз, а к 20% - примерно в 10 раз. Аналогичное влияние полярности среды на скорость гидролиза замещенных производных бензолсульфохлорида нами было установлено ранее и высказано предположение о том, что при изменении природы заместителей и при увеличении количества воды механизм меняется от  $S_N2$  к  $S_N1$  <sup>3</sup>.

Весьма вероятно, что аналогичный вывод применим для двухядерных ароматических сульфохлоридов. Как показывают экспериментальные данные, сольволиз протекает по уравнению

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a-x), \text{ где } k_1 = k(C_{\text{сольв}})^n,$$

$C$  - концентрация растворителя,

$n$  - порядок по растворителю.

Если допустить, что скорость реакции пропорциональна  $n$ -степени молярной концентрации воды, то уравнение скорости

будет иметь вид:

$$\frac{dx}{dt} = k[a-x][H_2O]^n \quad \text{отсюда}$$

$$\lg k = \lg k_1 + n \lg C_{H_2O} \quad \text{и} \quad \lg k = n \lg [H_2O] + \text{const.}$$

Величина  $n$  была найдена как тангенс угла наклона в координатах  $\lg k / \lg [H_2O]$  /рис. 2/ и равна 2,33, примерно того же порядка, что и для  $n \text{ ClC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{Cl}$  /конц. д-в растворов от 30-70% /  $n = 2,4$ .

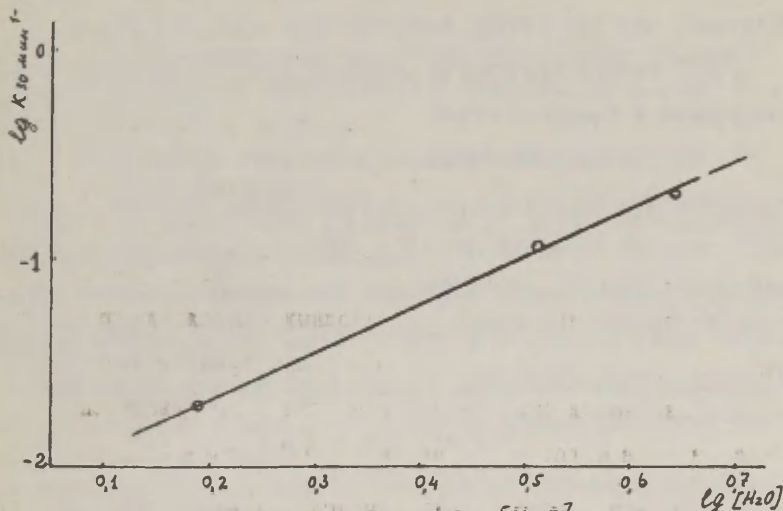
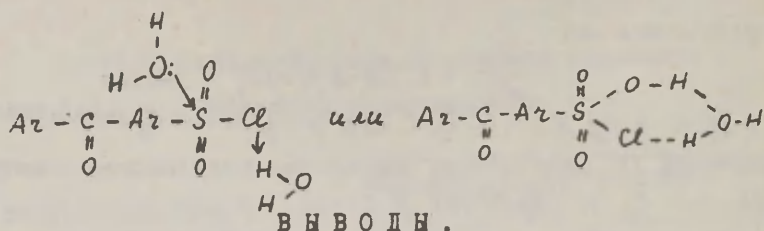


Рис. 2. Зависимость  $\lg k / \lg [H_2O]$  для бензофенонмоносульfoxлорида.

Из приведенных данных следует, что бензофенонсульfoxлорид при концентрации диоксана от 20-70% захватывает две молекулы воды и гидролизуются по бимолекулярному механизму  $S_N2$ . Участие двух молекул воды может быть представлено по донорно-акцепторной схеме А.Е. Шилова<sup>6</sup>.



1. Методом электропроводности определены константы скорости гидролиза двуядерных ароматических сульфохлоридов. Показано, что при низких концентрациях сульфохлоридов  $\sim 0,005$  моля/л существует линейная зависимость между концентрацией и проводимостью.

2. Исследовано влияние полярности среды на скорость гидролиза двуядерных ароматических сульфохлоридов и установлено, что при переходе от 70% к 20% д-в растворам константа скорости увеличивается в 10 раз. Реакция имеет первый порядок по сульфохлориду и второй по воде, что находится в соответствии с бимолекулярным донорно-акцепторным механизмом.

#### Л и т е р а т у р а .

1. K. Mess, *Frahm*, Ber. 71, 2527 (1938)
2. G. Geiseler, P. Herzmann, K. H. Reys, R. Wüstner, *Z. Phys. Chem.*, 1962, 221, 23-4, 185.
3. Р.В. Визгерт, Е.К. Савчук, ЖОХ, 34, 3396 /1964/
4. E. Tommila, *Acta Chem. Scand.* 9, 975 (1955)
5. M. Böhme, W. Schürhoff, *Chem. Ber.* 84, 28 (1952)
6. Е.А. Шилов "Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности", Изд. АН СССР, М., 1955, стр. 749.



The Effect of Polarity of Media upon the Hydrolysis  
Rate of the Dinuclear Aromatic Sulfo Chlorides.

I.E.Kachanko, R.W.Wisghert

Chemistry Department of Polytechnical Institute, Lvov,  
Ukrainian SSR.

Received June 9, 1966.

S u m m a r y

In this investigation the effect of polarity of media upon the kinetics of hydrolysis of dinuclear mono- and di-sulfo chlorides was studied.

The hydrolysis rate constants were measured by the method of electro-conductivity.

The experiments were carried out at  $30^{\circ} \pm 0,05^{\circ}$  in 70,40 and 20% dioxane-water solutions.

It is shown that at low concentration of sulfo chlorides / 0,005 mole/l/ there is a linear dependence between concentration and conductivity.

It is established that the change of the concentration of dioxane-water solution from 70% up to 20% increases the rate constant 10 times.

The reaction has the first order on the sulfo chloride and the second one on the water, what is in accordana with the bimolecular donor-acceptor mechanism.

ИЗОТОПНЫЙ ОБМЕН ВОДОРОДА В ЭФИРАХ  
ТРИФТОРУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ. КИНЕТИЧЕСКОЕ  
ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА РЕАКЦИИ.

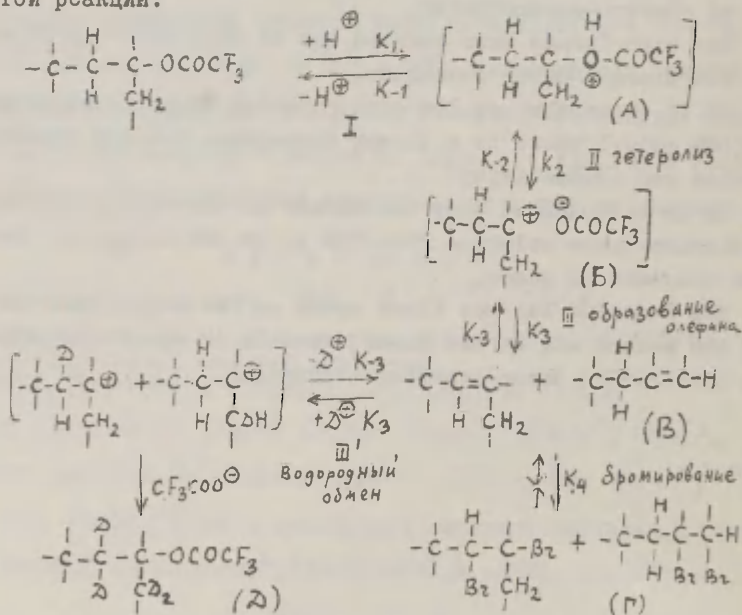
Н.В.Фок, Д.Н.Курсанов, В.Н.Сеткина, Е.В.Быкова,  
Р.В.Кудрявцев

Институт элементоорганических соединений  
АН СССР,

г.Москва В-17, ГСП, ул.Вавилова, 14

Поступило 15 июля 1966 г.

Данные, полученные нами при изучении изотопного обмена водорода алкилтрифторацетатов в кислых средах <sup>1,2</sup>, явились основанием для следующего представления о механизме этой реакции:



Основными стадиями рассматриваемого процесса являются:

I. Протонирование алкилтрифторацетата с образованием оксониевого комплекса "А".

II. Стадия гетеролиза "А", приводящая к образованию сольватированных ионов карбония "Б".

III. Образование олефинов "В" из "Г" по механизму E-I.

Если процесс проводится в присутствии дейтерированных кислот, то стадия присоединения протона к олефинам "В" заменяется эквивалентной стадией присоединения дейтерона ( $H^+$ ), что приведет к образованию дейтерированных трифторацетатов "Д". Элементарным актом реакции водородного обмена является присоединение дейтерона (протона) к олефину, находящемуся в равновесии с ионами карбония. Определяющей стадией присоединения кислот к олефинам, в том числе и трифторуксусной кислоты, является присоединение протона <sup>3)</sup>.

Тот факт, что в присутствии брома процесс водородного обмена не идет, указывает на то, что скорость реакции присоединения брома к олефинам (стадия IV) с образованием дибромидов "Г" гораздо больше скорости протонирования олефина <sup>2,4)</sup>. Оказалось, что скорость поглощения брома не изменяется во времени и, следовательно, режим процесса является стационарным <sup>2,5)</sup>. В этом случае скорость образования дибромидов "Г" должна равняться скорости образования олефинов "В".

С целью получения сведений о соотношении скоростей отдельных стадий изучаемой реакции мы сравнили для циклогексилтрифторацетата скорость присоединения брома и изотопного обмена водорода и скорость присоединения трифторуксусной кислоты к циклогексену при одинаковых значениях функции кислотности, температуры и молярных отношениях компонентов.

Полученные результаты приведены в таблице I.

Из таблицы I следует, что в растворе трифторуксусной кислоты ( $H_o = -3,24$ ) циклогексилтрифторацетат не вступает в реакцию изотопного обмена водорода и не поглощает бром, тогда как циклогексен в таких условиях присоединяет трифторуксусную кислоту с константой скорости, равной  $4,5 \cdot 10^{-5} \text{ сек}^{-1}$  х).

Эти результаты убедительно показывают, что циклогексилтрифторацетат практически не подвергается гетеролизу при  $H_o = -3,24$  и не образует в таких условиях ионов карбония и соответствующего олефина.

Полученные данные по протонизации циклогексена указывают на то, что эта стадия является быстрой. Из данных таблицы I видно, что константа скорости протонизации циклогексена значительно выше константы скорости водородного обмена циклогексилтрифторацетата в интервале кислотности среды от  $H_o = -4,93$  до  $H_o = -5,95$ . Это согласуется с тем, что стационарная концентрация олефина в рассматриваемом процессе очень мала. Ориентировочные расчеты стационарной концентрации циклогексена показывают, например, что она составляет около  $10^{-10} - 10^{-11} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ , при  $H_o = -4,93^{\text{хх}}$ .

х) По данным Питерсона с сотр.<sup>3в)</sup> константа скорости присоединения  $\text{CF}_3\text{COOH}$  к циклогексену равна  $5,18 \cdot 10^{-4} \text{ сек}^{-1}$  при  $35,0^\circ$ .

хх) Для этих расчетов константа скорости присоединения брома к циклогексену условно принята равной  $5 \cdot 10^5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ сек}^{-1}$ , т.е. такой же, как это было экспериментально найдено Дюбуа с сотр.<sup>4)</sup> для присоединения брома к тетраметилэтилену. Подставляя это значение в уравнение  $W_{\text{пб}} = K_{\text{пб}} \times [\text{Br}_2] \times [\text{олефин}]$  имеем

$$[\text{олефин}] = \frac{1 \cdot 10^{-6}}{5 \cdot 10^5 \cdot 6 \cdot 10^{-2}} = 3 \cdot 10^{-11} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$$

Таблица I

Данные по изотопному обмену водорода (В.О.),  
поглощению брома (ПБ) циклогексилтрифторацетатом  
и присоединения  $\text{CF}_3\text{COOH}$  к циклогексену (П)

Условия опыта х)	Водородный обмен		Присоединение брома	Присоеди- нение
	$K_{\text{ВО}}^{\text{х}}$ $\times 10^7$ сек <sup>-1</sup> хх)	$W_{\text{ВО}} \times 10^7$ моль л <sup>-1</sup> сек <sup>-1</sup>	$W_{\text{ПБ}} = K_{\text{ПБ}}^{\text{+)} } \times 10^7$ моль л <sup>-1</sup> сек <sup>-1</sup>	$\text{CF}_3\text{COOH}$ к оле- фину о) $K_{\text{П}} \times 10^7$ сек <sup>-1</sup>
$H_0 = -3,24$	В-О не проходит		ПБ не идет	450
$H_0 = -4,93$	2,06	5,52	10,4	1400
$H_0 = -5,45$	4,66	13,00	25,0	2800 <sup>ж)</sup>
$H_0 = -5,95$	8,60	22,00	39,6	5900

- х) Все опыты проведены при  $25,0^\circ$  и молярных отношениях  
трифторацетат /  $\text{CF}_3\text{COOH} = 1 : 5$ .
- хх)  $K_{\text{ВО}}$  - константа скорости водородного обмена, рассчитанная по уравнению первого порядка.  $W_{\text{ВО}}$  - скорость водородного обмена.
- + )  $W_{\text{ПБ}}$  - скорость поглощения брома,  $K_{\text{ПБ}}$  - константа скорости поглощения брома.  
 $K_{\text{ПБ}} = W_{\text{ПБ}}$ , так как реакция имеет нулевой порядок по бром.
- о)  $K_{\text{П}}$  - псевдопервого порядка константа скорости присоединения  $\text{CF}_3\text{COOH}$  к циклогексену. Молярные отношения циклогексен /  $\text{CF}_3\text{COOH} = 1:5$ , т-ра  $25,0^\circ$ .
- ж) Опыт проведен при  $H_0 = -5,34$ .

Рассматривая приведенную выше схему механизма изотопного обмена водорода алкилтрифторацетатов и учитывая, что при стационарном режиме концентрация исходного трифторацетата много больше концентрации олефина, приходим к выводу, что скорость водородного обмена трифторацетата во столько раз меньше скорости образования олефина, сколько имеется обменоспособных атомов водорода и, например, для циклогексилтрифторацетата, где имеется 4  $\alpha$ -атома водорода, она меньше в четыре раза.

Тогда  $W_{BO} = \frac{1}{4} K_3 \times [B_I]$ , где  $[B_I]$  — концентрация ионов карбония в отсутствии брома.

Для стационарных условий можно написать, что

$$(I) \quad \frac{d[B_I]}{dt} = K_2[A] - K_{-2}[B_I] - K_3[B_I] + K_{-3}[B_I] = 0$$

и  $\frac{d[B_2]}{dt} = K_3[B_I] - K_{-3}[B_I] = 0$  (где  $[B_I]$  — концентрация олефина в отсутствии брома, откуда

$$\frac{[A]}{[B_I]} = \frac{K_{-2}}{K_2} \quad \text{и} \quad K_3[B_I] = \frac{K_3 \cdot K_2}{K_{-2}} [A]$$

В зависимости от соотношения  $\frac{K_3}{K_{-2}}$  скорость образования олефинов  $B_I$  может быть как больше, так и меньше скорости образования ионов карбония  $B_I$ . Однако, скорость обмена не может быть больше  $1/4 K_2 [A]$ , так как при больших значениях  $K_3 / K_{-2}$  в реакцию будут вступать только те ионы карбония, у которых заменены на дейтерий все обменоспособные атомы водорода и это не приведет к увеличению скорости обмена.

Соотношение  $K_3/K_{-2}$  можно определить сопоставлением скоростей водородного обмена  $W_{BO} = 1/4 K_3 [B_I]$  и поглощения брома  $W_{PB}$ , равной в условиях стационарного режима скорости образования олефина  $K_3 [B_2]$ , (где  $[B_2]$  — концентрация иона карбония в присутствии брома).



Концентрация  $B_2$  может быть получена из уравнения:

$$\frac{d[B_2]}{dt} = K_2[A] - K_{-2}[B_2] - K_3[B_2] = 0$$

$$[B_2] = \frac{K_2[A]}{K_3 + K_{-2}}$$

Откуда  $\frac{K_3[B_1]}{K_3[B_2]} = 1 + \frac{K_3}{K_{-2}} = \frac{4W_{B_0}}{W_{PB}}$

Сопоставление скоростей образования олефинов в отсутствии брома ( $K_3[B_1]$ ) и в присутствии брома ( $K_3[B_2]$ ), позволяющие оценить соотношение констант  $K_3/K_{-2}$ , приведено в таблице 2.

Из приведенных в таблице 2 данных следует, что  $K_3 = K_{-2}$ , так как  $\frac{K_3[B_1]}{K_3[B_2]} = 2$

Следовательно  $K_3[B_1] = K_2[A]$ , откуда  $W_{B_0} = \frac{1}{4} K_2[A]$ , т.е. скорость водородного обмена циклогексилтрифторацетата в четыре раза меньше скорости элементарной реакции образования ионов карбония.

Аналогичные результаты получаются при сопоставлении скоростей водородного обмена и поглощения брома при кислотном сольволизе вторичного бутилтрифторацетата (2) и третичного метилпентилтрифторацетата (4) (таблица 3).

Оказалось, что для всех исследованных алкилтрифторацетатов, независимо от условий реакции и числа вступающих в водородный обмен  $\alpha$ -атомов водорода, скорость образования олефина в отсутствии брома приблизительно в два раза больше, чем в присутствии брома (таблица 3) и, следовательно,  $K_3 = K_{-2}$ . Эти данные доказывают, что скорость изотопного обмена водорода алкилтрифторацетатов в кислых средах равна скорости образования ионов карбония, уменьшенной во столько раз, сколько имеется обменоспособных  $\alpha$ -атомов водорода, т.е.  $W_{B_0} = \frac{K_2[A]}{n}$  (где  $n$  - число  $\alpha$ -атомов водорода).

Таблица 2

Сопоставление скоростей образования олефина  
при сольволизе циклогексилтрифторацетата в  
отсутствии и в присутствии брома

Условия опыта x)	Скорость образования олефина:		$K_3 [B_1]$
	моль л <sup>-1</sup> сек <sup>-1</sup>		
	в отсутствии брома $K_3 [B_1]$ xx)	в присутствии брома $K_3 [B_2] +$	$K_3 [B_2]$
$H_0 = -4,93$	$2,2 \times 10^{-6}$	$1,04 \cdot 10^{-6}$	2,1
$H_0 = -5,45$	$5,2 \times 10^{-6}$	$2,50 \cdot 10^{-6}$	2,1
$H_0 = -5,95$	$8,8 \times 10^{-6}$	$3,96 \cdot 10^{-6}$	2,2

x) Опыты проведены при 25,0° и молярных отношениях  
циклогексилтрифторацетат /  $CF_3COOH = 1/5$ .

xx)  $K_3 [B_1] = 4W_{BO}$

+) Так как в условиях стационарного режима скорость обра-  
зования олефинов в присутствии брома должна равняться  
скорости поглощения брома, то  $W_{PB} = K_3 \times [B_2]$

Таким образом, в изученных реакциях скорость образо-  
вания ионов карбония равна скорости образования олефинов,  
а стадией, определяющей скорость процесса изотопного об-  
мена водорода алкилтрифторацетатов является гетеролиз  
протонированных трифторацетатов с образованием ионов кар-  
бония.

Таблица 3

Сопоставление скоростей образования олефинов при сольволизе алкилтрифторацетатов в кислых средах в отсутствии и в присутствии брома

$R-O-COCF_3$	$\alpha$ -ато- мол. л. сек <sup>-1</sup>	число α-ато- мол. л. сек <sup>-1</sup>	$W_{Bo} \times n =$ $= K_3 [B_1]$	$W_{Bo} \times n =$ $= K_3 [B_1]$	$W_{Bo} = K_3 [B_2]$ $= K_3 [B_2]$	$K_3 [B_1]$ $K_3 [B_2]$
1. $CH_3CH_2\overset{\overset{H}{ }}{\underset{\underset{CH_3}{ }}{C}}OCOCF_3$	-6,5	5	$1,1 \times 10^{-5}$	$5,5 \times 10^{-5}$	$2,7 \times 10^{-5}$	2,0
2. $CH_3CH_2CH_2\overset{\overset{CH_3}{ }}{\underset{\underset{CH_3}{ }}{C}}OCOCF_3$	-3,0	8	$1,9 \times 10^{-3}$	$15,2 \times 10^{-3}$	$9,0 \times 10^{-3}$	1,7
3. $\begin{array}{c} CH_2-CH_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ CH_2 \quad CHOCOCF_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ CH_2-CH_2 \end{array}$	-5,3	4	$1,3 \times 10^{-6}$	$5,2 \times 10^{-6}$	$2,5 \times 10^{-6}$	2,1

х) Сольволиз проводился в  $CF_3COOH$ ,  $H_0 = -3,0$  для третичного трифторацетата, а для вторичных трифторацетатов в смеси  $CF_3COOH + H_2SO_4$ .

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### а) Исходные реагенты.

Циклогексилтрифторацетат (т. кип.  $69,8^{\circ}$  при 62 мм,  $n_D^{20}$  1,3825), полученный по методу <sup>6)</sup>, очищен хроматографией на окиси алюминия, предварительно дезактивированной этилацетатом <sup>7)</sup>. Циклогексен очищен хроматографией на силикагеле СМХ 150 меш. и перегнан на колонке эффективностью 30 теоретических тарелок. Оба соединения не содержали примесей, что подтверждено методом газожидкостной хроматографии. Приготовление дейтерированной трифторуксусной кислоты и определение кислотности растворов серной кислоты в трифторуксусной описаны ранее <sup>1)</sup>.

### б) Изотопный обмен водорода циклогексилтрифторацетата

Опыты по изотопному обмену водорода циклогексилтрифторацетата в растворе трифторуксусной и серной кислоты разной кислотности ( $H_0 = -4,93$ ;  $-5,45$  и  $-5,95$ ) проводили по описанному ранее методу <sup>1)</sup>. Чистоту выделенного после опыта циклогексилтрифторацетата контролировали методом газожидкостной хроматографии. Константы скорости водородного обмена (средние из 4 – 6 определений) приведены в таблице I.

### в) Поглощение брома циклогексилтрифторацетатом в растворах трифторуксусной и серной кислот

Опыты по поглощению брома циклогексилтрифторацетатом в растворах трифторуксусной и серной кислот проводили в тех же условиях, в которых исследовали изотопный обмен водорода. Исходная концентрация брома составляла  $1 \times 10^{-2}$  –  $0,8 \times 10^{-2}$  г/мл. Скорость поглощения брома определяли спектрофотометрическим методом <sup>4)</sup> по изменению оптической плотности растворов – при  $\lambda = 410$  м $\mu$  и 500 м $\mu$  на спектрофотометре СФ-4. Результаты исследования приведе-

ны в таблице I и рис. I.

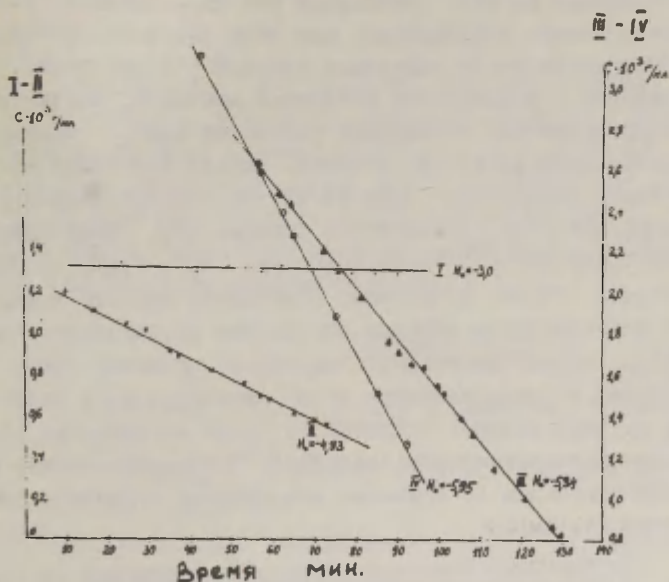


Рис. I. Скорость поглощения брома циклогексил-трифторацетатом в  $\text{CF}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{SO}_4$  при разных  $H_0$ .

г) Присоединение трифторуксусной кислоты к циклогексену

Скорость присоединения трифторуксусной кислоты к циклогексену определяли методом газожидкостной хроматографии. Навеску циклогексена растворяли в смеси трифторуксусной и серной кислот заданной кислотности. Смесь

термостатировали и отобранные через определенные промежутки времени пробы выливали в охлажденный, насыщенный раствор сульфата магния, помещенный под слой пентана. (Для избежания потерь углеводорода при этой операции, отводную трубку холодильника охлаждали твердой углекислотой). Трифторацетат и циклогексен извлекали пентаном, пентановый раствор промывали насыщенным раствором  $MgSO_4$  и подвергали газохроматографическому анализу. Анализ проводили на хроматографе Вилли Гиде G-CH 18/2T, на колонке длиной 2 м и диаметром 6 мм, наполненной целитом 545, 30-60 меш., пропитанным 20% топленого масла при  $140^{\circ}$ , скорость газ-носителя (гелия) 82 мл/мин. Количество каждого компонента в анализируемом образце определяли по калибровочному графику, характеризующему зависимость площадей пиков циклогексена и трифторацетата от их концентрации в смеси. Было изучено влияние кислотности среды на скорость образования циклогексилтрифторацетата. Полученные данные приведены в таблице I. Приводим для примера подробное описание одного опыта.

а) Кинетика присоединения трифторуксусной кислоты к циклогексену

2,76 г циклогексена растворяли в 19,23 г трифторуксусной кислоты ( $H_0 = -3,24$ ) при  $25^{\circ}$ . Отбор проб и их хроматографический анализ проводили по описанному выше методу. Результаты анализа приведены в таблице 4.

Таблица 4

Время (мин.)	Содержание три- фторацетата (%)	$K_P \text{ сек}^{-1} \times 10^5 \text{ x}$
10	2,3	3,6
20	5,3	4,6
30	8,3	4,7
40	11,2	5,0
60	14,6	4,4
180	39,9	4,7

$$4,5 \pm 0,3 \cdot 10^{-5} \text{ сек}^{-1}$$



$$x) K_{\Pi} = \frac{2,8}{t} \cdot \lg \frac{100}{100 - \% \text{ трифторацетата}}$$

### ВЫВОДЫ

Установлено, что скорость изотопного обмена водорода третичных и вторичных алкилтрифторацетатов в растворах трифторуксусной и смеси трифторуксусной и серной кислот, равна скорости образования ионов карбония, уменьшенная во столько раз, сколько имеется обменоспособных атомов водорода, а скорость образования ионов карбония равна скорости образования олефинов.

### ЛИТЕРАТУРА

1. В.Н.Сеткина, Д.Н.Курсанов, Е.В.Быкова, Изв.АН СССР, (сер.хим.), 1962, 1367.
2. В.Н.Сеткина, Е.В.Быкова, Л.Г.Гинзбург, Д.Н.Курсанов, послано в ДАН СССР.
3. а) К.К.Ингольд "Механизмы реакций и строение органических соединений", М. 1959, стр. 521;  
 б) Р.Е. Peterson, *J. Am. Ch. Soc.* 82, 5834 (1960);  
 в) Р.Е. Peterson, *J. Allen*, *J. Org. Ch.* 27, 1505, (1962);  
 г) Р.Е. Peterson, E.V.P. Tao, *J. Am. Ch. Soc.* 86, 4503 (1964).
4. J.E. Duvous, J. Mouier, *Compt. rend.* 255, 1104 (1962).
5. Е.В.Быкова, В.Н.Сеткина, Д.Н.Курсанов, "Реакционная способность органических соединений", в печати.
6. A. Moffit, H. Hunt, *J. Am. Ch. Soc.* 79, 54 (1957).
7. E. J. Bourne, M. Stacey, J. C. Tatlow, R. Worrall, *J. Ch. Soc.* 1958, № 10, 3281.

HYDROGEN EXCHANGE IN TRIFLUOROACETIC ESTERS.  
KINETIC STUDY OF REACTION MECHANISM.

N.V.Fok, D.N.Kurşanov, N.V.Setkina,  
E.V.Bikova, R.V.Koudriavtsev.

Institute of Elementoorganic  
Compounds Academy of Sciences USSR Moscow

Received July 15, 1966.

S U M M A R Y

The investigation of relative reaction rates in the course of isotopic hydrogen exchange of alkyltrifluoroacetates in acid media showed that main steps of this process are:

- 1, The protonation of alkyltrifluoroacetate leading to oxonium complex.
2. Heterolysis of this complex leading to solvated carbonium ions.
- 3,  $E_1$  reaction of carbonium ions leading to olefines.

The hydrogen exchange step includes the addition of deuterium (proton) to olefin which is in the equilibria with carbonium ions.

It was found that there was no deuterium exchange of trifluoroacetates in the presence of bromine.

This means that the rate of addition of bromine to olefine (step IV) exceeds the rate of its protonation.

As the rate of bromine addition hadn't changed with time it was decided that the reaction regime is stationary.

The data about relationship between the rates of different reactions steps weve obtained in the course of kinetic investigation of the deuterium exchange and

addition of bromine in the reaction of cyclohexyltrifluoroacetate in trifluoroacetic and sulphuric acids. It was found that the cyclohexene protonation rate constant exceeded the hydrogen exchange rate constant of cyclohexyltrifluoroacetate at  $H_0 = -4,93 - -5,95$ . At  $H_0 = -3,24$  there was no hydrogen exchange. This proved that at such acidity we had no carbonium ions in the reaction mixture. At the same conditions cyclohexene reacted with trifluoroacetic acid giving corresponding ester (rate constant =  $4,5 \times 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$ ).

The cyclohexyltrifluoroacetate hydrogen exchange rate proved to be four times smaller than the rate of elementary step of carbonium ion formation. In other words the rate of hydrogen exchange is as many times smaller than the rate of carbonium ions formation as many exchangeable  $\alpha$ -hydrogen atoms are in cyclohexyltrifluoroacetate.

The similar results were obtained also for secondary and tertiary alkyltrifluoroacetates. The hydrogen exchange rate of alkyltrifluoroacetates in acid media is equal to the rate of carbonium ions formation divided by the amount of exchangeable hydrogen atoms in ester.

It was found that the rate of carbonium ions formation was equal to the olefines formation rate and that the rate determining stage in the isotopic exchange of alkyltrifluoroacetates was heterolysis of protonated trifluoroacetates leading to carbonium ions formation.

ИЗОТОПНЫЙ ОБМЕН ВОДОРОДА 2-МЕТИЛПЕНТИЛТРИФТОР-  
АЦЕТАТА-2 С КИСЛОТАМИ. ВЛИЯНИЕ КИСЛОТНОСТИ СРЕДЫ  
И ПРИСУТСТВИЯ БРОМА

Е.В.Быкова, В.Н.Сеткина и чл.-корр.АН СССР Д.Н.  
Курсанов

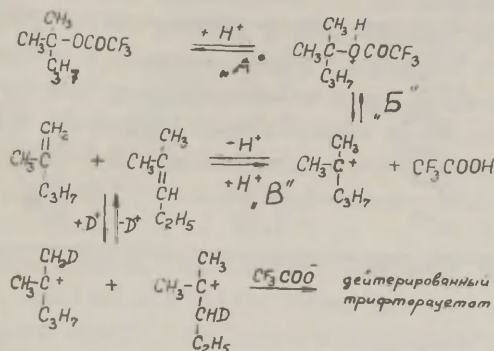
Институт элементоорганических соединений АН СССР  
г.Москва В-17 ГСП, ул. Вавилова, 14.

Поступило 15 июля 1966 г.

Изотопный обмен водорода эфиров трифторуксусной кислоты при действии на них обогащённых дейтерием кислот изучался в наших последних работах /1,2/. В частности, на примере вторичного бутилтрифторацетата был подробно исследован механизм этой многостадийной реакции, причём две её стадии, а именно, образование промежуточного иона карбония и промежуточного олефина, были установлены непосредственными опытами /2/.

Настоящая работа посвящена изучению реакций изотопного обмена водорода эфиров трифторуксусной кислоты с третичной алкильной группой, 2-метил-пентилтрифторацетата-2.

Можно предполагать, что эта реакция протекает по тому же механизму, как и реакция водородного обмена вторичного бутилтрифторацетата. Однако, имеются и некоторые характерные различия. Кроме того, некоторые стороны этой реакции в настоящей работе изучены с большей подробностью, чем для случая втор. бутилтрифторацетата. Механизм изучаемой реакции может быть представлен следующей схемой:



Характерное отличие реакции водородного обмена (В0) 2-метилпентилтрифторацетата-2 от аналогичной реакции втор. бутилтрифторацетата заключается в том, что она начинается при более низкой кислотности и идет с большей скоростью. Так, при  $\text{H}_0 = -0,1$  эта реакция проходит уже с измеримой скоростью, тогда как водородный обмен втор.бутилтрифторацетата не идет даже при  $\text{H}_0 = -3$ . Результаты исследования влияния кислотности среды на кинетику водородного обмена 2-метилпентилтрифторацетата-2 приведены в таблице 1.

Наши исследования показали, что имеется линейная зависимость логарифма константы скорости водородного обмена трет. трифторацетата от функции кислотности среды /рис. 1/. Найденная зависимость описывается уравнением:

$$\lg k_{\text{В0}} + \text{H}_0 = \text{const} / \text{const} \text{ при } 25^\circ = -6,35 /$$

или  $k_{\text{В0}} = 4,51 \cdot 10^7 \text{H}_0$

Таблица 1

$H_0$	$k_{BO} \text{ сек}^{-1}$	$\lg k_{BO}$	$H_0 + \lg k_{BO}$
- 0,1	$8,7 \cdot 10^{-7}$	- 6,06	- 6,16
- 0,4	$2,4 \cdot 10^{-6}$	- 5,66	- 6,06
- 0,8	$8,03 \cdot 10^{-6}$	- 5,52	- 6,32
- 1,8	$2,75 \cdot 10^{-5}$	- 4,56	- 6,36
- 2,35	$1,0 \cdot 10^{-4}$	- 4,00	- 6,35
- 2,95	$4,2 \cdot 10^{-4}$	- 3,38	- 6,33

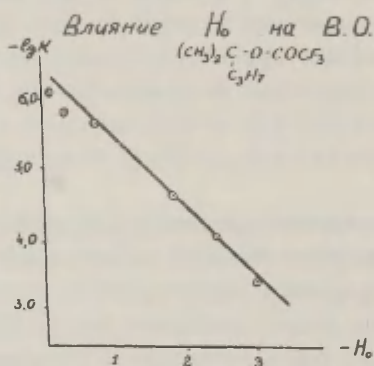


Рис. 1

Линейная зависимость константы скорости от кислотности среды наблюдается и при кислотном сольволизе сложных эфиров [3,4]. Эта зависимость указывает на то, что сольволиз осуществляется через стадию протонированной формы сложного эфира и определяется скоростью её распада.

В дальнейшем, в зависимости от строения эфиров и свойств среды, процесс сольволиза может проходить или с алкил ородным или с ацилкислородным расщепле-



нием по мономолекулярному или бимолекулярному механизму.

Было установлено, что для трет. алкиловых эфиров карбоновых кислот преобладает алкилхлородное расщепление /5,6/, причём реакция в этих случаях описывается кинетическим уравнением первого порядка /7/. В нашем случае распад протонированного эфира трифторуксусной кислоты и третичного спирта должен проходить по алкилхлородному типу, приводящему к образованию ионов карбония, способных к реакции водородного обмена /стадия А и В/.

Более подробно было исследовано нами также и влияние, оказываемое присутствием брома на реакцию водородного обмена 2-метилпентилтрифторацетата-2.

Было установлено, что присутствие брома полностью ингибирует реакцию водородного обмена нашего трифторацетата. При этом наблюдается быстрое поглощение брома, тогда как ни сама трифторуксусная кислота, ни 2-метилтрифторацетат-2, взятые в отдельности, с бромом не реагируют.

Была изучена скорость поглощения брома растворами 2-метилпентилтрифторацетата-2 в трифторуксусной кислоте в зависимости от содержания кислоты в растворе. Результаты исследования приведены в таблице 4 /экспериментальная часть/ и на рис. 2.

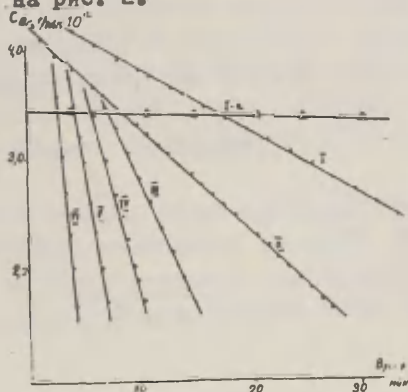


Рис. 2

Кинетические кривые 1-У1, представленные на рис. 2, соответствуют поглощению брома растворами трифторацетата с разной концентрацией трифторуксусной кислоты, причём она увеличивается от 1 к У1. Оказалось, что даже в случае самой низкой скорости поглощения /кривая 1/ реакция заканчивается за 60 минут, в то время как в отсутствии трифторуксусной кислоты 2-метил-пентил-трифторацетат-2 в течение 2-х часов совсем не поглощает брома /кривая 1-а/.

Из рис. 2 следует, что скорость поглощения брома не изменяется во времени и описывается уравнением нулевого порядка, т.е. реакция находится в стационарном состоянии. Этот факт можно объяснить, если предположить, что очень быстрая реакция присоединения брома к образуемому промежуточному продукту определяется скоростью образования последнего.

Специальными опытами было показано, что при поглощении брома растворами нашего трифторацетата в трифторуксусной кислоте образуются дибромиды -  $C_6H_{12}Br_2$ .

Используя спектрофотометрический метод, мы изучили кинетику образования дибромидов и установили, что их образование является реакцией нулевого порядка /рис. 3/.

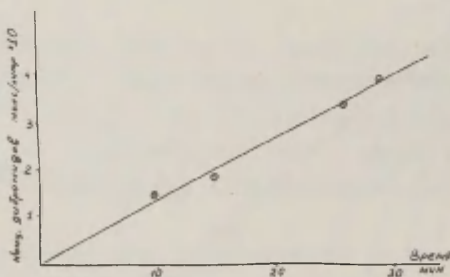


Рис. 3

Оказалось, что константа скорости образования дибромидов,  $k = 2,15 \times 10^{-4} \text{ Мл}^{-1} \text{ сек}^{-1}$ , найденная для молярных соотношений эфир/кислота, равном 1/0,206, /рис. 3/, в точности совпадает с константой скорости поглощения брома растворами того же трифторацетата, при тех же молярных соотношениях, вычисленной из зависимости  $-\lg k$  от  $\lg C$  /рис. 4/.

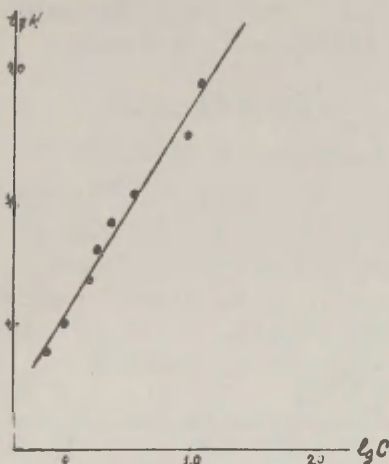


Рис. 4

Эти результаты показывают, что в исследуемых условиях бром, находящийся в реакционной среде, полностью расходуется на образование дибромидов и что промежуточным продуктом является олефин. Скорость образования олефина определяет скорость поглощения брома растворами трифторацетата в трифторуксусной кислоте.

Таким образом, полученные нами данные, характеризующие влияние кислотности и влияние брома на реакцию изотопного обмена водорода 2-метилпентилтрифторацетата-2 подтверждают, что эта реакция имеет тот же механизм,

что и реакция каталитического обмена водорода втор. бутил-трифторацетата.

### Экспериментальная часть

#### А. Исходные вещества

Приготовление и очистка 2-метилпентилтрифторацетата, трифторуксусной- и дейтеротрифторуксусной кислоты описаны ранее /1/. Бром сушили над фосфорным ангидридом и перегоняли при атмосферном давлении.

#### Б. Описание опытов

##### 1/ Определение кислотности смеси $H_2O$

Значения  $H_0$  растворов  $CF_3COOH$  в  $CH_3COOH$  определяли индикаторным методом Гаммета на спектрофотометре СФ-4. Результаты измерения приведены в таблице 2.

В таблице 3 приведены данные, характеризующие изменение функции кислотности исходных смесей в присутствии 2-метилпентилтрифторацетата-2 $\delta$

Таблица 3

$H_0$ /нач./	$CF_3COOH$ в М на 1000 г р-ля	$H_0$ /кон./
-0,3	0,843	= 0,1
-0,7	0,820	= 0,4
-1,0	1,431	= 0,8
-2,25	2,200	= 1,8
-2,70	2,217	= 2,35
-3,03	2,879	= 2,95

Таблица 2

Функции кислотности растворов  $\text{CF}_3\text{COOH}$  в  $\text{CH}_3\text{COOH}$

$\text{CF}_3\text{COOH}$ мол. %	$\text{H}_0$ x/	$\text{CF}_3\text{COOH}$ мол. %	$\text{H}_0$ xx/
6,0	+ 1,0		
8,0	+ 0,78	48,5	- 2,03
11,0	+ 0,50	50,2	- 2,11
13,0	+ 0,30	52,2	- 2,18
15,7	+ 0,16	56,0	- 2,30
16,5	+ 0,14	61,5	- 2,51
19,0	- 0,06	62,2	- 2,53
20,0	- 0,12	63,5	- 2,56
22,5	- 0,30	68,5	- 2,69
25,0	- 0,47	70,0	- 2,70
27,5	- 0,60	77,0	- 2,69
29,2	- 0,65	79,0	- 2,69
31,0	- 0,80	80,4	- 2,73
34,0	- 0,94	82,4	- 2,72
34,8	- 0,96	86,5	- 2,84
37,0	- 1,04	90,0	- 2,86
40,5	- 1,19	95,8	- 2,92
		99,7	- 2,97
		100,0	- 3,03

x/  $\text{H}_0$  измерена с индикатором о-нитроанилином  
 $\text{pK} = - 0,29$

xx/  $\text{H}_0$  измерена с индикатором 2,4-дихлор-6-нитро-  
 анилином  $\text{pK} = - 3,31$

## 2/ Изотопный обмен водорода 2-метилпентилтрифтор- ацетата-2

Все кинетические опыты по водородному обмену трет. трифторацетата проводились аналогично, поэтому приводим подробное описание лишь одного опыта. К смеси 12,88 г  $\text{CF}_3\text{COOD}$  и 2,91 г  $\text{CH}_3\text{COOD}$  / $\text{H}_2\text{O}$  = - 2,35/, содержащей 29,0 атомн. % дейтерия, прибавляли 7,45 г 2-метилпентилтрифторацетата-2. Раствор термостатировали при  $25,0^\circ \pm 0,1^\circ$ . Пробы, отобранные через определённые промежутки времени, выливали в охлаждённый раствор сульфата магния, выделившийся трифторацетат промывали насыщенным раствором сульфата магния до нейтральной реакции, сушили  $\text{MgSO}_4$  и перегоняли в вакууме. Содержание дейтерия определяли по избыточной плотности воды сжигения. Получены следующие результаты:

Время /в мин./	Содержание дейтерия в трифторацетате /в атом. %/	$K_{\text{BO}} \times 10^4 \text{ сек}^{-1}$
15	0,64	1,2
30	0,93	0,8
45	1,58	1,0
60	1,63	0,9

## 3/ Поглощение брома растворами 2метилпентилтри- фторацетата-2 в трифторуксусной кислоте

Измерения концентрации брома проводили спектрофотометрическим методом, в термостатированной камере спектрофотометра по изменению интенсивности полосы поглощения при  $\lambda = 580 \text{ мμ}$ . В этой области бром поглощает слабо, что позволило нам работать при сравнительно больших начальных концентрациях брома  $3 \cdot 10^{-2}$  -  $7 \cdot 10^{-2}$  г/мл/, удобных для изучения быстрых реакций. Результаты опытов приведены в таблице 4<sup>а</sup>.



Таблица 4

Скорость поглощения брома растворами 2-метилпентилтрифторацетата-2 в  $\text{CF}_3\text{COOH}$  при 25°

№ № опы- тов	Соотношения в молях эфир/кислота	$\lg C$	$K_{\text{л.б.}}$ М литр <sup>-1</sup> сек <sup>-1</sup>	$\lg K_{\text{пб}}$
1	1:0,133	-0,137	$5,97 \cdot 10^{-5}$	-4,224
2	1:0,199	0,003	$9,95 \cdot 10^{-5}$	-4,002
3	1:0,321	0,208	$2,20 \cdot 10^{-4}$	-3,657
4	1:0,370	0,271	$3,83 \cdot 10^{-4}$	-3,417
5	1:0,473	0,380	$6,35 \cdot 10^{-4}$	-3,197
6	1:0,737	0,570	$1,16 \cdot 10^{-3}$	-2,935
7	1:2,13	1,003	$3,08 \cdot 10^{-3}$ xx/	-2,511
8	1:2,5	1,101	$7,85 \cdot 10^{-3}$ xx/	-2,106

х/ Концентрация  $\text{CF}_3\text{COOH}$  выраженная в М на 1000 г  
2-метилпентилтрифторацетата-2

xx/ Константа рассчитана по одной точке

4/ Исследование скорости образования дибромидов  
при взаимодействии брома с 2-метилпентилтри-  
фторацетатом-2 в растворе трифторуксусной  
кислоты

Количество образующихся дибромидов определяли спектрофотометрически по изменению интенсивности по-  
досы поглощения при 270 мμ. В этой области другие  
возможные продукты реакции не поглощают вовсе /2-ме-  
тилпентилтрифторацетат-2/ или поглощают настолько  
слабо /олефины, монобромиды/, что в условиях опреде-  
ляемых концентраций их поглощением можно пренебречь.  
Оказалось, что оба образующихся дибромиды 1,2-дибро-  
2-метилпентан и 2,3-дибром-2-метилпентан имеют одина-

ковую интенсивность поглощения при  $\lambda = 270 \text{ мк}$ , что позволяло нам определять суммарное количество образующихся дибромидов по калибровочному графику, характеризующему зависимость оптической плотности раствора от концентрации одного из дибромидов /2,3-дибром-2-метилпентана/. Данные о скорости образования дибромидов приведены в таблице 4' и на рис. 3.

Таблица 4'

Скорость образования дибромидов<sup>X</sup>

Время /в мин./	Концентрация дибромидов /в мол./л x 10/ <sup>XX</sup> /
10	1,47
15	1,83
26	3,59
29	3,85

X/ На 4,13 г трифторацетата и 0,49 г трифторуксусной кислоты взято 0,12 г брома. Опыт проводили при  $25,0^\circ \pm 0,1^\circ$ .

XX/ Содержание дибромидов определяли в пробах, освобожденных от  $\text{CF}_3\text{COOH}$  и  $\text{Br}_2$

5/ Водородный обмен трифторацетата в присутствии и отсутствии брома

Результаты опытов, характеризующих влияние добавок брома на реакцию изотопного обмена водорода 2-метилпентилтрифторацетата-2 приведены в таблице 5.

Таблица 5

№ № оп.	Условия реакции			ИПВС <sup>X</sup> в г/мл		% обмена от расчетн. величины
	добав- ка Вг <sub>2</sub>	темп. °C	время в мин.	расчет на 8-Н	найде- но	
1	Вг <sub>2</sub> <sup>XX/</sup>	3	220	16300	100	0,6
2	нет	3	220	16000	2670	16,7
3	Вг <sub>2</sub> <sup>XX/</sup>	10	80	16000	10	0,1
4	нет	10	80	15800	3120	19,8

X/ ИПВС - избыточная плотность воды сгорания эфира.

XX/ Вг<sub>2</sub> добавляли в реакционную среду небольшо-  
кими порциями по мере обесцвечивания раствора

### В ы в о д н

1. Исследовано влияние, оказываемое кислотностью среды на скорость реакции изотопного обмена водорода 2-метилпентитрифторацетата-2. Показано, что константа скорости реакции изменяется пропорционально кислотности среды.
2. Измерена функция кислотности  $/H_0/$  смесей трифторуксусной и уксусной кислот в интервале от + 1,0 до -3,03.
3. Установлено, что в присутствии брома реакция изотопного обмена водорода 2-метилпентитрифторацетата не идет.
4. Изучена скорость поглощения брома растворами 2-метилпентитрифторацетата в средах с разной кислотностью.
5. Предложен механизм реакции изотопного обмена водорода 2-метилпентитрифторацетата-2 при действии на него кислот.

### Литература

- 1) В.Н.Сеткина, Д.Н.Курсанов, Е.В.Быкова, Изв.АН СССР (сер.хим.) 1962, № 8, 1367
- 2) В.Н.Сеткина, Е.В.Быкова, А.Г.Гинзбург, Д.Н.Курсанов, послано в ДАН
- 3) А.М.Тальвик, В.А.Пальм, Ж.Ф.Х. 33, 1214 (1959)
- 4) L.P. Hammet, M.A. Paul J. Am. Ch. Soc. 56, 830 (1934)
- 5) A. Osborn, E. Whalley Can. J. Chem. 39, 1094 (1961)
- 6) K. Adam, J. Lauder, W. R. Smitson Austr. J. Chem. 15, 467 (1962)
- 7) J.G. Traynham, A.A. Battiste J. Org. Chem. 22, 1551 (1957)  
G. Graham, J. R. Quale J. Ch. Soc. 1955, 3817  
P. Salamaa Acta. Ch. Scand. 14, 577 (1960)

Isotopic hydrogen exchange of  
2-methylpentyltrifluoroacetate with acids.

Bromine and acidity influence

E.W.Bikova, W.N.Setkina, D.N.Kursanov

Institute of Elementoorganic Compounds

Academy of Science U.S.S.R.

Moscow

Received, July 15, 1966.

Summary.

The rate constants of the bromine absorption by the solutions of 2-methylpentyltrifluoroacetate in trifluoroacetic acid were measured by the spectrophotometric technique. The reaction is of the zero order; it means that the reaction conditions are stationary. The bromine absorption is connected with formation of the olefin.

The monomolecular rate constants obtained for isotopic exchange of hydrogen of 2-methylpentyltrifluoroacetate in the acidic solutions are proportionally to the acidity.

The mechanism of the isotopic exchange reaction of 2-methylpentyltrifluoroacetate is analogous to mechanism of the isotopic exchange reaction suggested for secondary alkyltrifluoroacetate (2). It is consisted in the ionisation of the protonic form of the ester with the formation carbonium ion that is in equilibrium with olefin. Isotopic exchange is a reversible deuterium addition.

The acidic functions ( $H_0$ ) of the solutions of trifluoroacetic and acetic are measured.

Тартуский государственный университет  
ЭССР, г. Тарту, ул. Оликооли, 18

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Том III, вып.3(9), декабрь 1966 г.  
На русском и английском языках

---

Ответственный редактор В.А.Палым  
Корректор М.В.Куялина

---

Ротапринт ТГУ 1966. Печ.л.12,9 (условных 11,7)  
Учет.-издат.л.10,95 Тираж 800 экз. Бумага 30х42.1/4.  
Сдано в печать 21/ХП 1966 г. МВ - 11851.  
Заказ № 554.  
Цена 1 руб.



## К ВНИМАНИЮ ПОДПИСЧИКОВ И АВТОРОВ

Просим индивидуальных подписчиков перевести сумму годовой подписки (5 руб.) на 1967 г. 1 марта 1967 г.

Подписка учреждениям, получающим сборники наложенным платежом, считается автоматически продленным, если не поступит отказ.

Редакция намерена обеспечить выход сборников в 1967 г. более регулярно. Поэтому просим авторов учесть следующие сроки представления рукописей:

№ 1 - до 15 февраля

№ 2 - до 15 мая

№ 3 - до 15 августа

№ 4 - до 15 октября

Еще раз обращаем внимания на тщательное оформление рукописей. Использовать только совершенно белую (без желтизны) качественную бумагу, подкладывать при печатании под первый экземпляр дополнительную капировку "лицом к верху", использовать только новую ленту машинки для получения четкого черного шрифта (очистить предварительно шрифт машинки), придерживаться размеров занятого текстом и рисунками пространства в 15,5 x 23,5 см. избегать мелких деталей и тонких линий на рисунках.

Напоминаем, что все присылаемые статьи должны быть снабжены достаточно подробными и отредактированными резюме на английском языке.

Редколлегия

Цена I руб.